

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月 9日
Date of Application:

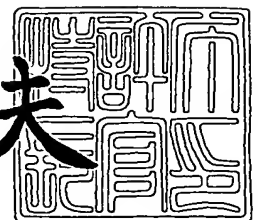
出願番号 特願2003-163390
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-163390]

出願人 富士ゼロックス株式会社
Applicant(s):

2003年12月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE03-00536

【提出日】 平成15年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 13/08

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 芹澤 学

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 谷口 秀一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 久保 勉

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 柳田 和彦

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 清徳 滋

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 松村 保雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 坂井 末子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 田中 浩之

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】**【識別番号】** 100099025**【弁理士】****【氏名又は名称】** 福田 浩志**【電話番号】** 03-3357-5171**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2003- 62888**【出願日】** 平成15年 3月10日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006839**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9503326**【包括委任状番号】** 9503325**【包括委任状番号】** 9503322**【包括委任状番号】** 9503324**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する工程と、結着樹脂と着色剤とを含有する静電潜像現像用トナーにより前記静電潜像を現像しトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を転写体表面に転写する工程と、前記トナー画像を熱定着する工程と、を少なくとも含む画像形成方法において、

前記静電潜像担持体が、その表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有し、前記静電潜像現像用トナーが、結着樹脂としてビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる樹脂を含有すると共に、その表面に 1 種または 2 種以上の金属酸化物粒子及び／または金属窒化物粒子を有し、かつ形状係数 $S F 1$ が $110 \sim 140$ の範囲であり、更に前記静電潜像現像用トナーの 160°C における貯蔵弾性率 ($G' (160)$) が、以下の範囲にあることを特徴とする画像形成方法。

$$80\text{Pa} \leq G' (160) \leq 620\text{Pa}$$

【請求項 2】 前記転写体の表面のビッカース硬度が、 $5\text{HV}0.30 \sim 1000\text{HV}0.30$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電潜像を、現像、転写、定着の各工程を経て可視化し、好適な画像を得る画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法等のように、静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、現在各種の分野で広く利用されている。前記電子写真法においては、帯電工程、露光工程等を経て電子写真用感光体（静電潜像担持体、以下、「感光体」という場合がある）表面の静電潜像を静電潜像現像用トナー（以下、「トナー」という場合が

ある) により現像し、転写工程、定着工程等を経て前記静電潜像が可視化される。

【0 0 0 3】

上記トナーとしては、粒度分布が比較的広く、形状が不定形であるため、性能維持性が十分でなかった混練粉碎製法によるものに対し、意図的にトナー形状及び表面構造を制御する乳化重合凝集法によるトナーの製造方法が提案されている(例えば、特許文献 1、2 参照)。

【0 0 0 4】

上記乳化重合凝集法は、一般に乳化重合などにより樹脂分散液を作製し、一方溶媒に着色剤を分散した着色剤分散液を作製し、これらの樹脂分散液と着色剤分散液とを混合し、トナー粒径に相当する凝集粒子を形成し、その後加熱することによって凝集粒子を融合・合一しトナーとする製造方法であるが、さらに、トナーにおける内部層から表面層への自由な制御を行うことにより、より精密な粒子構造制御を実現する手段が提案されてきている(例えば、特許文献 3 参照)。

これらのトナーの小径化が容易で、かつ精密な粒子構造制御が実現されてきたことにより、従来の電子写真画像の画質は飛躍的に高まり、しかも高い信頼性と

の両立が可能となってきた。

【0 0 0 5】

近年、上記のようなトナー・現像剤技術を用いた電子写真による画像形成法は、デジタル化・カラー化の進展によって、印刷領域の一部へ適用されはじめ、オンデマンドプリンティングを初めとするグラフィックアーツ市場における実用化が顕著となり始めている。ここで、上記グラフィックアーツ市場とは、版画のようなもので印刷した部数の少ない創作印刷物や、筆跡・絵画などのオリジナルの模写、複写、そしてリプロダクションとよばれる大量生産方式による印刷物製造関連業務市場全般を指し、印刷物の製造に関わる業種・部門を対象とする市場であると定義される。

【0 0 0 6】

しかしながら、本来の本格的従来型印刷と比較した場合、無版印刷としてのオンデマンド性の特徴はあるものの、その色再現域、解像度、光沢特性に代表され

る画質、質感、同一画像内における画質均一性、長時間連続プリント時の画質の維持性等、本格的に印刷を代替し、グラフィックアーツ領域において特に生産財としての市場価値を訴求するためには、性能面から見てもまだ数々の課題があることがわかってきている。

【 0 0 0 7 】

例えば、前記解像度に関しては、画像処理システム、感光体、露光などのシステムともに、トナーの粒径と分布に制限されやすいが、小径トナーを帯電、現像、転写、定着、クリーニングなどの各プロセスで効果的に、かつ信頼性高く使用することには大きな技術課題がある。

【 0 0 0 8 】

これらの課題に対しては、小径トナーを均一帯電するためのキャリア、または帯電ブレード、帯電ロールの設計、背景部汚れを発生せずに、高い画像濃度を得る現像システム、精細かつ高い転写効率で転写を実現する転写システム、小径トナーと様々な紙種との組み合わせに対応する定着システム、そして小径トナーを完璧に感光体表面または中間転写体（転写体）表面から除去し、安定な画質を実現するクリーニングシステムなどの開発が必要である。

【 0 0 0 9 】

また、画像の面内均一性や欠陥を改善するには、画像形成システムにおける現像剤の現像能力の均一性制御が重要となる。画質の維持性の印刷市場要求に答えるには数千枚にわたる連続プリントにおいても安定した帯電性を示し安定で均一な現像を維持し、温度や湿度などに対する環境依存性の少ない高耐久な現像剤が必要である。

【 0 0 1 0 】

一方、現像システムのための電子写真用感光体としては、容易な製造性を有する有機系光導電性物質を感光層に用いたものが提案され実用化されている。該光導電性物質には、正孔輸送性のものと電子輸送性のものに大別できるが、有機材料では正孔輸送性の材料のほうがより高性能を得やすいため、電荷輸送層に正孔輸送性の材料を使用し、これを電荷発生層表面に積層した積層型の負帯電型の感光体が広く用いられている。

【 0 0 1 1 】

前記電荷輸送層には電荷輸送物質としてアントラセン、ピレン等の多環芳香族化合物、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環化合物、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、テトラフェニルベンジジン誘導体等が用いられるが、これらは電荷輸送性を向上させるため、芳香環以外にも脂肪族系の二重結合を多く含む化合物を用いるのが普通である。しかしながら、このような脂肪族系の二重結合は酸化されやすく、特に感光体表面はコロナ放電等により、酸化性の強いオゾン、窒素酸化物等により酸化の影響を極めて受け、結果として電位、感度の変化等を生じ、感光体性能を低下させてしまう。

【 0 0 1 2 】

これに対して、例えば、トリアジン環とヒンダードフェノール骨格を有する化合物、トリアルキルアミン、芳香族アミン化合物、アミン化合物、アミン化合物およびヒンダードアミンもしくはヒンダードアミド化合物等の酸化防止剤、安定剤等を添加して、感光体表面の酸化、劣化を防止する電子写真用感光体が報告されている（例えば、特許文献 4 ～ 8 参照）。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、前記静電潜像を可視化する現像工程において、可視化に用いられるトナーには、粉体流動性、帯電性等を向上、制御する目的で、通常シリカ、チタニア等の無機金属酸化物が外添されたり、定着性向上を目的で、同様の無機金属酸化物が内添されたり、また特にトナーが磁性トナーである場合にはフェライト等の磁性粉が添加されているため、これらの金属酸化物等が、現像時に感光体に衝突、付着し、その際、感光体の表面層を削ってしまう。さらに、クリーニング工程で感光体表面に残留したトナー、無機金属酸化物等は、ブラシ、ブレード等により感光体表面に押し付けられ、そのために感光体表面層は更に削られる。このように感光体表面層は、酸化と摩耗を徐々に繰り返し、結果的に感光体の性能が低下してしまう。特にグラフィックアーツ領域では、一度に使用されるトナーの量が多いためこの傾向が著しい。

【 0 0 1 4 】

通常感光体表面の電荷輸送層は、電荷輸送材料の他にポリカーボネート樹脂、

ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂等のバインダー樹脂を含有させることにより耐摩耗性を向上させたり、さらに電荷輸送層の表面に比較的硬度の高いポリシロキサン化合物等の表面保護層を設けることにより更に耐摩耗性を向上させる試みがされている（例えば、特許文献 9 ～ 1 1 参照）。しかしながら、トナー表面の外添剤として使用される無機金属酸化物は、通常 2 0 n m 以下の微粒子で前記バインダー樹脂や前記表面保護層よりも硬度が高いため、耐久性を多少は向上させることはできるものの、本質的な改善にはならないのが現状である。

【 0 0 1 5 】

また、前記感光体の耐久性向上を目的として、トナーに付着する外添剤の付着力を制御して遊離外添剤量を制御させたり、トナー表面に存在する外添剤の付着力をある程度強く付着させることにより外添剤のスペント化を防止する方法が取られている（例えば、特許文献 1 2、1 3 参照）。しかしながら、この方法は外添剤が本来持つトナーの流動性向上効果を低下させてしまうため、例えば現像器内でトナーがブロッキングする等の問題が生じてしまう。

【 0 0 1 6 】

一方、前記転写システムにおいては、現状の電子写真では静電転写システムが一般的であるが、色重ねによるトナー画像の厚みが大きくなるカラー画像の場合、転写におけるトナーの飛散などによる画像劣化を抑制するために、トナーの電界内挙動を精密に制御するための最適化が、トナー材料側及び転写システム側から必要である。該転写システムによる転写の方式としては、感光体ドラム上のトナー画像を、用紙などの被記録体に直接転写する方式と、中間転写体（転写体）を介して転写する方式とがある。

【 0 0 1 7 】

前記中間転写体は、一般に循環する無端ベルトからなり、画像形成装置中ではベルトのある部分で感光体ドラムと接し、また他の部分で転写部材等に接する。この中間転写体を介した転写では、上記感光体ドラム表面に形成されたトナー画像は、一次転写位置で中間転写体に転写され、さらに中間転写体表面に転写されたトナー画像は、ベルト循環により二次転写位置に運ばれ、二次転写位置で紙などの被記録体に転写される。

【 0 0 1 8 】

前記中間転写体の無端ベルトの材料として、例えばポリカーボネート樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリアルキレンフタレート樹脂、樹脂を混合した導電性材料等が用いられており、また、機械特性のすぐれた材料として熱硬化性ポリイミド材料がそれぞれ提案されている（例えば、特許文献 1 4 参照）。

【 0 0 1 9 】

しかしながら、これらの樹脂は一般に表面の硬度が低く、表面には摩耗あるいは傷が発生しやすい。特にトナー表面には、外添剤として通常シリカ、チタニア等の金属酸化物の微粒子が添加されており、一次転写時の感光体から中間転写体へのトナーの移動により中間転写体表面は上記外添剤により傷つけられる。1 回の転写により生じる傷は微小なものであっても、枚数を重ねることにより傷は拡大し、その結果転写時に転写むら、すじ、画像濃度不良等の問題が生じてしまう。特にグラフィックアーツ領域においては、消費されるトナー量が多く、その為一度に転写されるトナー量も多いため、中間転写体表面は更に摩耗、傷が生じ易くなる傾向にある。

【 0 0 2 0 】

これに対し、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、離型剤等とともに熔融混練し、冷却後微粉碎し、さらに分級する従来の混練粉碎製法によるトナーでは、トナー形状及びトナーの表面構造は不定型であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙にこれらが変化することから、意図的なトナー形状及び表面構造の制御は困難であった。また、上記混練粉碎製法では、後述する 1 6 0 ℃における貯蔵弾性率（ G' （1 6 0））が 7 0 0 P a 以上のトナーしか得ることができなかった。

従って、かような問題を解決した、感光体の耐久性が高く、かつ画像に対する欠陥のない画像形成方法が求められている。

【 0 0 2 1 】

【特許文献 1】

特開昭 6 3 - 2 8 2 7 5 2 号公報

【特許文献 2】

特開平 6 - 2 5 0 4 3 9 号公報

【特許文献 3】

特許第 3 1 4 1 7 8 3 号明細書

【特許文献 4】

特開昭 6 2 - 1 0 5 1 5 1 号公報

【特許文献 5】

特開昭 6 3 - 4 2 3 8 号公報

【特許文献 6】

特開昭 6 3 - 2 1 6 0 5 5 号公報

【特許文献 7】

特開平 3 - 1 7 2 8 5 2 号公報

【特許文献 8】

特開平 1 0 - 2 8 2 6 9 6 号公報

【特許文献 9】

特開 2 0 0 1 - 1 5 4 3 9 号公報

【特許文献 1 0】

特開 2 0 0 2 - 6 2 7 7 7 号公報

【特許文献 1 1】

特開 2 0 0 2 - 2 2 1 8 8 6 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 9 - 1 7 9 4 6 7 号公報

【特許文献 1 3】

特開 2 0 0 2 - 6 2 6 8 3 号公報

【特許文献 1 4】

特開昭 6 3 - 1 1 2 6 3 号公報

【0 0 2 2】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを目的とする。

すなわち、本発明は、トナー内部及び／または表面に存在する外添剤を代表と

する金属酸化物粒子等による帯電、現像、転写、クリーニングの各工程における感光体表面の摩耗、酸化を防止し、電位、感度の変化等、感光体性能の低下の少ない画像形成方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、トナー内部及び／または表面に存在する外添剤を代表とする金属酸化物粒子等による中間転写体表面の摩耗、傷を防止し、転写むら、画像濃度低下、すじ等の、転写性能の低下の少ない画像形成方法を提供することを目的とする。

【 0 0 2 3 】

【課題を解決するための手段】

斯かる実状において、本発明者らは、鋭意研究を行った結果、感光体表面の摩耗、酸化が問題となる、不飽和二重結合を有する化合物を表面に含有する感光体や、表面の摩耗、傷が問題となる転写ベルトに、特定の形状係数及び貯蔵弾性率を有するトナーを組み合わせることにより上記問題点が解決されることを見出し本発明を完成した。

【 0 0 2 4 】

すなわち本発明は、

< 1 > 静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する工程と、結着樹脂と着色剤とを含有する静電潜像現像用トナーにより前記静電潜像を現像しトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を転写体表面に転写する工程と、前記トナー画像を熱定着する工程と、を少なくとも含む画像形成方法において、

前記静電潜像担持体が、その表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有し、前記静電潜像現像用トナーが、結着樹脂としてビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる樹脂を含有すると共に、その表面に 1 種または 2 種以上の金属酸化物粒子及び／または金属窒化物粒子を有し、かつ形状係数 $S F 1$ が $1 1 0 \sim 1 4 0$ の範囲であり、更に前記静電潜像現像用トナーの $1 6 0^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率 ($G' (1 6 0)$) が、以下の範囲にあることを特徴とする画像形成方法である。

$$8 0 \text{ P a} \leq G' (1 6 0) \leq 6 2 0 \text{ P a}$$

【 0 0 2 5 】

<2> 前記転写体の表面のビッカース硬度が、5HV0.30～1000HV0.30の範囲であることを特徴とする<1>に記載の画像形成方法である。

【0026】

本発明においては、前記金属酸化物粒子及び／または金属窒化物粒子の全添加量が、トナーに対して0.1～10質量%の範囲であり、かつ該金属酸化物粒子及び／または金属窒化物粒子の全量に対する0.03μm以下の粒子の割合が、以下の範囲であることが好ましい。

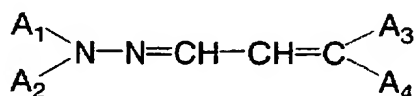
$0.01 \leq (0.03 \mu\text{m以下の粒子の質量}) / (\text{金属酸化物粒子及び／または金属窒化物粒子の全質量}) \leq 0.8$

【0027】

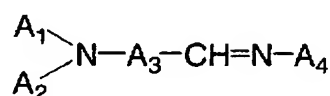
また、前記静電潜像担持体表面に含有される不飽和二重結合を有する化合物が、下記一般式(1)から(5)に示す少なくとも1種類の構造を有し、かつ該静電潜像担持体が酸化防止剤を含有することが好ましい。

【0028】

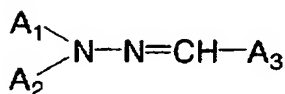
【化1】



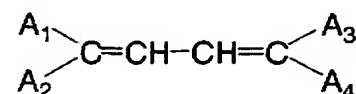
(1)



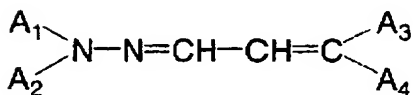
(2)



(3)



(4)



(5)

【0029】

一般式1～5中、A₁、A₂、A₄及びA₅は、同一であっても異なってもよ

く、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基、ハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、ナфтаセニル基、ビフェニル基、ベンジル基、ピリジル基又はカルバゾリル基を示し、これらは更に置換基を有していても良い。A₃は置換基を有していても良いアルキレン基を示す。

【0030】

また、前記静電潜像現像用トナーは、少なくとも粒径が1 μm以下の樹脂粒子を分散した樹脂粒子分散液と着色剤を分散した着色剤分散液とを混合し、樹脂粒子及び着色剤をトナー粒径に凝集させ、得られた凝集粒子を樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱、融合させたトナー粒子を用いたものであることが好ましい。

【0031】

上記静電潜像現像用トナーは、1種または2種以上の離型剤を含有することが好ましく、該静電潜像現像用トナーの体積平均粒径は、3～9 μmの範囲であることが好ましい。また、前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体は、カルボキシル基を有するものを含むことが好ましい。

【0032】

また、前記転写体が2層以上の多層構造を持つことが好ましく、無機フィラーを含有することが好ましい。

【0033】

さらに、前記転写体はその表面に、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、モノフルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基のうち、少なくとも1種類以上含む化合物を有することが好ましく、前記転写体はその表面に、ジメチルシリコーン、ジフェニルシリコーン、メチルフェニルシリコーンのうち少なくとも1種類以上含む化合物を有することが好ましい。

【0034】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の画像形成方法は、静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する工程と、結着樹脂と着色剤とを含有する静電潜像現像用トナーにより前記静電潜像を現像

しトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を転写体表面に転写する工程と、前記トナー画像を熱定着する工程と、を少なくとも含む画像形成方法において、前記静電潜像担持体が、その表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有し、前記静電潜像現像用トナーが、結着樹脂としてビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる樹脂を含有すると共に、その表面に1種または2種以上の金属酸化物及び／または金属窒化物粒子を有し、かつ形状係数 $SF1$ が $110 \sim 140$ の範囲であり、更に前記静電潜像現像用トナーの 160°C における貯蔵弾性率($G'(160)$)が、以下の範囲にあることを特徴とする。

$$80\text{Pa} \leq G'(160) \leq 620\text{Pa}$$

【0035】

すなわち、現像工程におけるトナーの感光体表面への付着により生じる感光体表面の傷及び／または感光体表面に残留する外添剤等の金属酸化物が、クリーニング工程においてブラシ、ブレード等により押し付けられることにより生じる傷を、トナーの形状、 160°C における貯蔵弾性率を制御することにより抑制し、帯電、転写の各工程において生じる感光体表面の酸化を防止することで、感光体の電位、感度の変化等、感光体性能の低下の少ない画像形成方法を提供することができる。

【0036】

一般に、帯電工程、露光工程を経て感光体表面に形成された静電潜像をトナーにより現像し可視化する工程では、トナー粒子は現像ロール表面からの飛翔、あるいは磁気ブラシからの飛翔、あるいは接触により静電潜像を可視化する。感光体表面にトナーが接触するとき、感光体表面とトナー表面との間に挟まれる形で外添剤の金属酸化物等が存在する。該金属酸化物等は一般に硬度が高く、感光体表面に傷をつける。電子写真プロセスのように繰り返し現像が行われる場合、1回の現像工程で生じる傷は僅かであっても繰り返されることによりこの傷は大きくなり、感光体表面を摩耗する。特にグラフィックアーツ領域では一度に現像されるトナーの量が多いためこの傾向が著しい。また特に、感光体の電荷輸送物質に脂肪族系不飽和二重結合を有する化合物を用いた場合、電位安定性、高感度といった特性を得られやすいものの、帯電、転写等の工程で前記脂肪族系二重結合

が酸化されやすくなる。特に前述のように感光体表面が摩耗しやすい状況では酸化は容易に進行し、感光体電位、感度を低下させる。

【0037】

本発明者らは、前記の問題に関し、トナーの形状と160℃における貯蔵弾性率とを制御することにより解決することができることを見出した。

すなわち、形状係数SF1を110～140の範囲としたトナーは、感光体表面に接触する際にトナー1個あたりに広い面積で接触することができるため、前述のように、感光体とトナーとの間に挟まれる外添剤の金属酸化物等1個あたりにかかる圧力を低減することができる。また、トナーの160℃における貯蔵弾性率を80～620Paの範囲とすることによって、感光体表面とトナーとが接触するとき、間に挟まれる外添剤の金属酸化物等はトナーの内部に埋め込まれるため感光体表面を傷つけにくく、感光体表面に金属酸化物等が残留しないため、転写後のクリーニング工程でも金属酸化物等による傷を生じず、前述のような感光体の性能低下を抑制することができる。

【0038】

—電子写真用感光体（静電潜像担持体）—

まず本発明に用いられる電子写真感光体について説明する。本発明における感光体は、その表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有する。ここで、表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有するとは、上記感光体の少なくとも最表層が該化合物を含有することを意味する。

以下、感光体表面に含有される不飽和二重結合を有する化合物について説明する。

【0039】

該化合物の不飽和二重結合は、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の芳香環を構成する二重結合以外のものであれば特に制限はない。芳香環は構成する環内に π 電子による二重結合を有しているものの、それらは互いに共役しているため、例えばフェニル基の場合なら、構成する6員環は3つの一重結合と3つの二重結合とではなく、6つの1.5重結合のような構造を持つため酸化には比較的強い。これに対し、脂肪族系の二重結合はこの効果がほとんどないために酸

化されやすくなる。

【0040】

前記一般式(1)～(5)に示す化合物では、例えば一般式(1)で示されるA₃が芳香環であれば、隣接するフェニル基の分極による共役作用による効果がある程度は得られるものの、芳香環は一般に他の官能基へ電子を押し出すいわゆる電子供与性を持つため、該脂肪族系不飽和二重結合はさらに酸化に対して弱くなる傾向にある。またフェニル基にハロゲン、ニトロ基等の電子吸引性の官能基を置換させ、前述の芳香環による電子供与性をある程度制御しても、前記脂肪族系不飽和二重結合は芳香族系不飽和二重結合に対して酸化されやすい。従って、本発明は、表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有する感光体に的を絞っている。

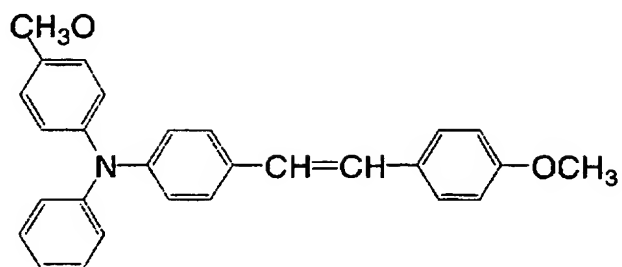
【0041】

本発明に用いられる不飽和二重結合を有する化合物は、前記一般式(1)～(5)に示される少なくとも1種類の構造を持つ化合物であることが電荷輸送性に優れる点で好ましい。具体的には、以下の化合物1-1～1-16、2-1～2-4、3-1～3-16、4-1～4-2、及び5-1～5-5に示すようなものが挙げられる。

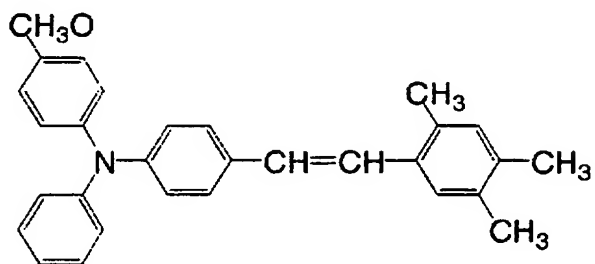
【0042】

【化 2】

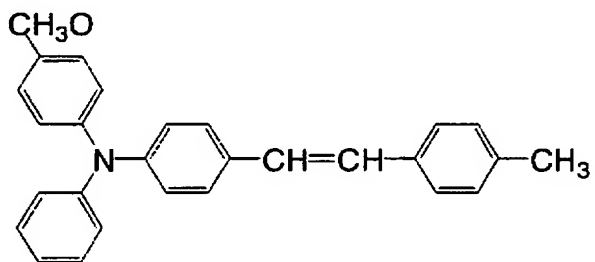
化合物 1-1



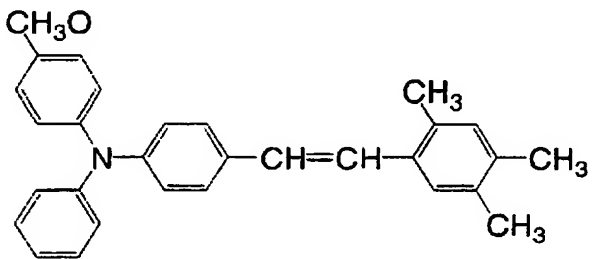
化合物 1-2



化合物 1-3



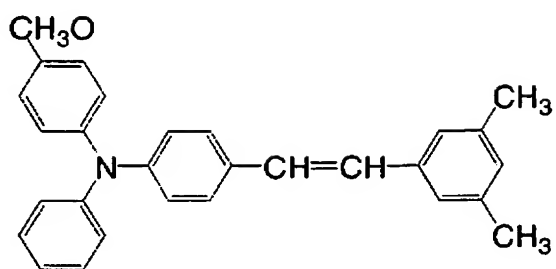
化合物 1-4



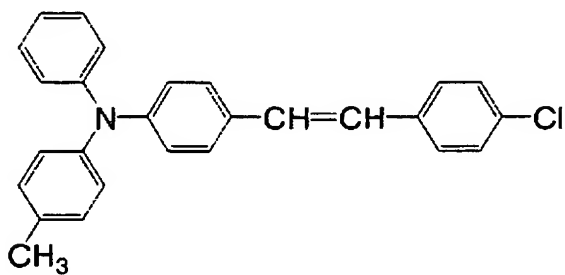
【0043】

【化 3】

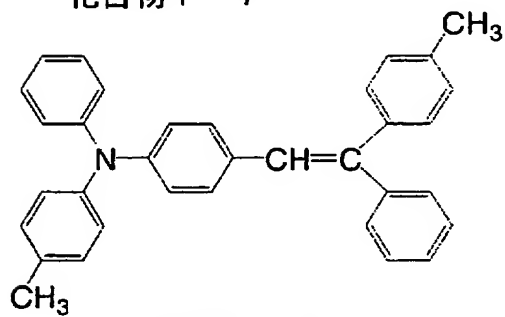
化合物 1-5



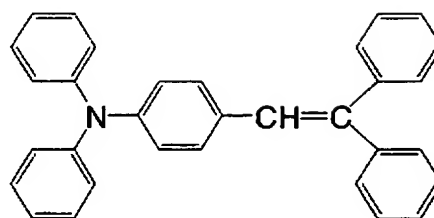
化合物 1-6



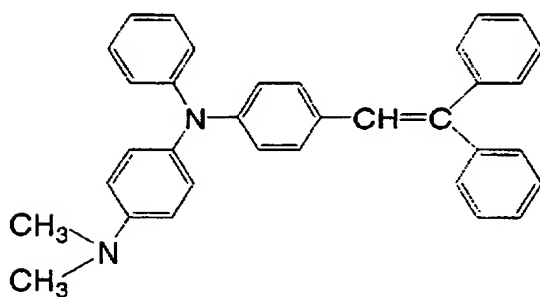
化合物 1-7



化合物 1-8



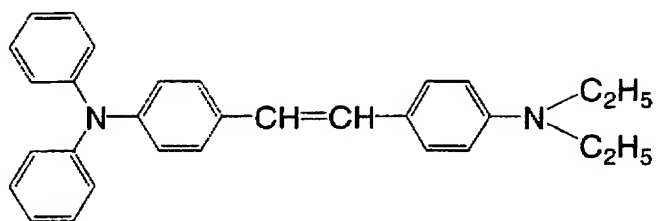
化合物 1-9



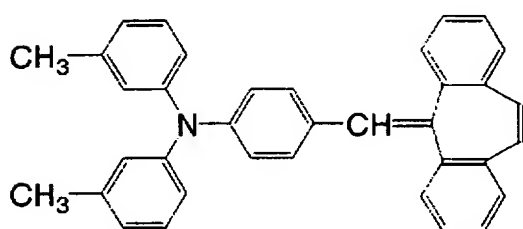
【0044】

【化 4】

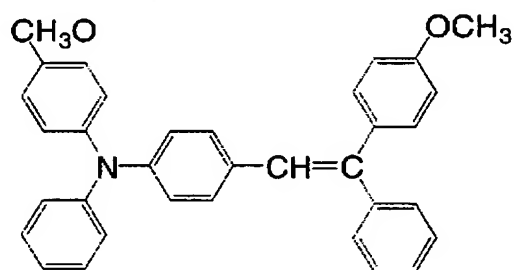
化合物 1-10



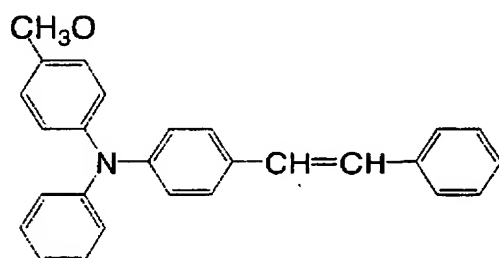
化合物 1-11



化合物 1-12



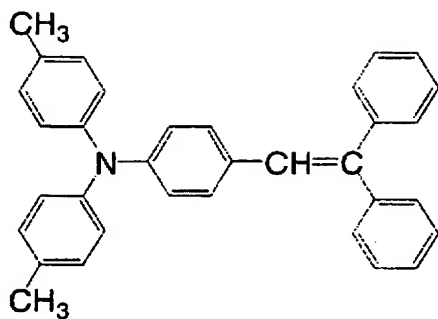
化合物 1-13



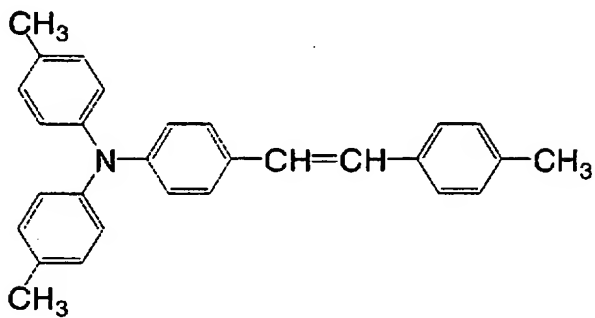
【0045】

【化 5】

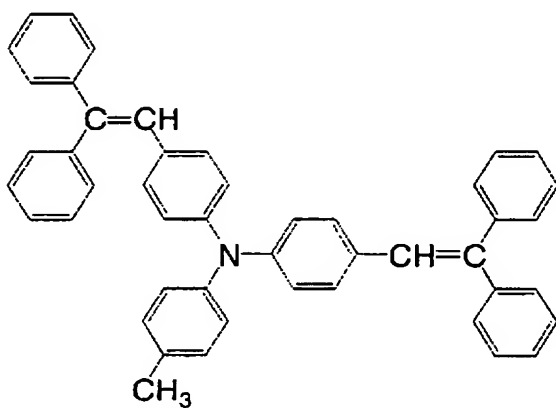
化合物 1-14



化合物 1-15



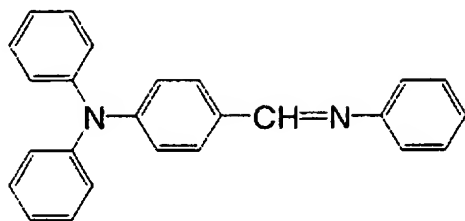
化合物 1-16



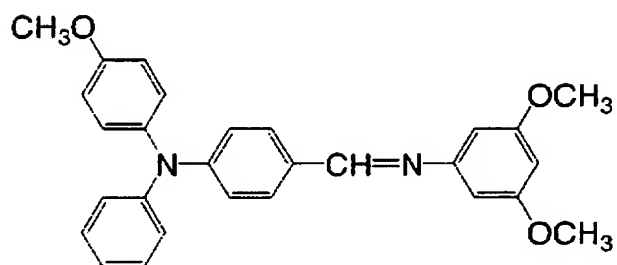
【0046】

【化 6】

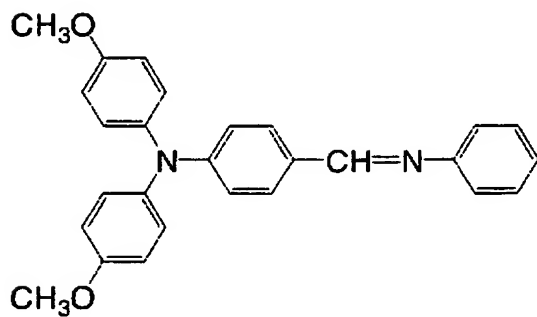
化合物 2-1



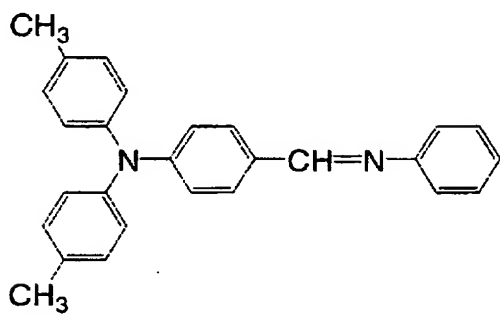
化合物 2-2



化合物 2-3



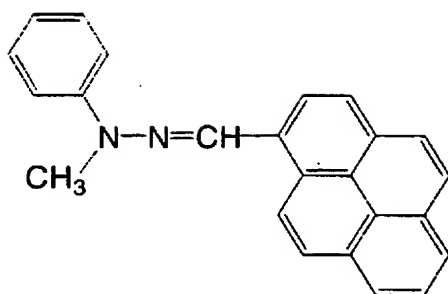
化合物 2-4



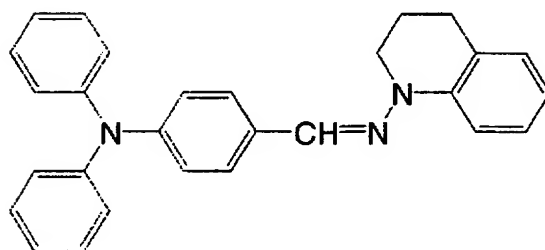
【0047】

【化 7】

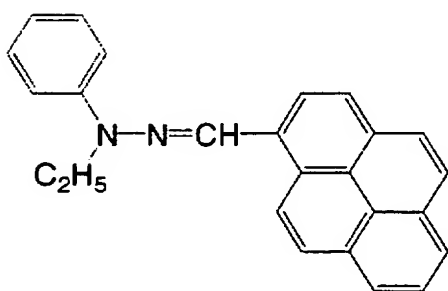
化合物 3-1



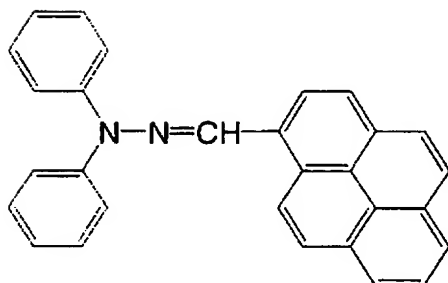
化合物 3-2



化合物 3-3



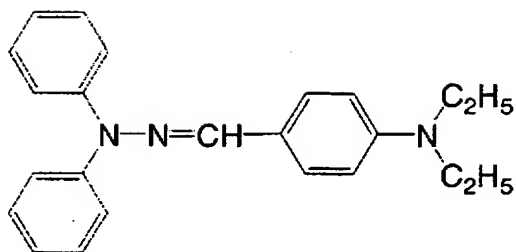
化合物 3-4



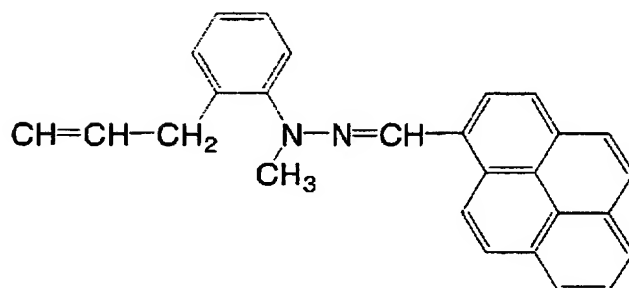
【0048】

【化 8】

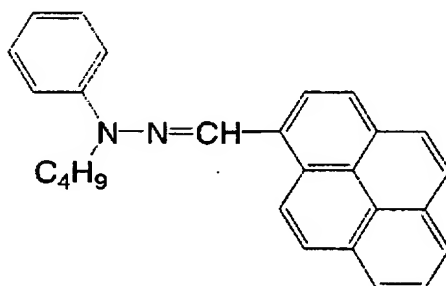
化合物 3-5



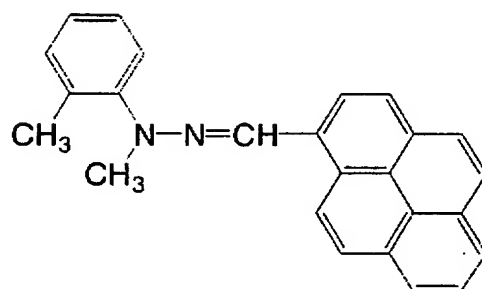
化合物 3-6



化合物 3-7



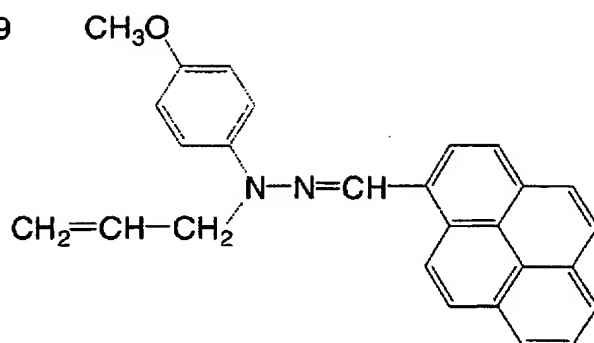
化合物 3-8



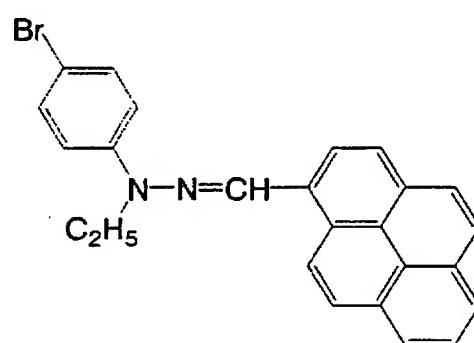
【0049】

【化 9】

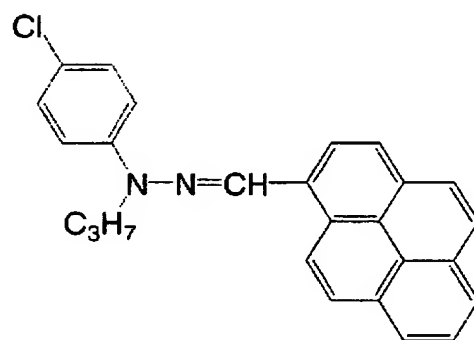
化合物 3-9



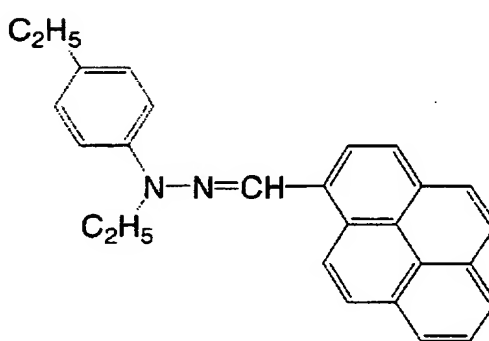
化合物 3-10



化合物 3-11



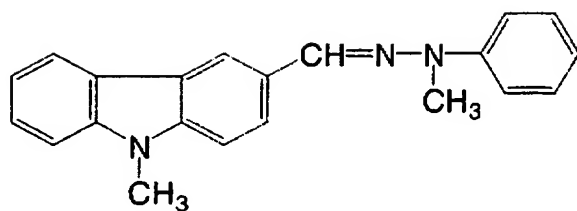
化合物 3-12



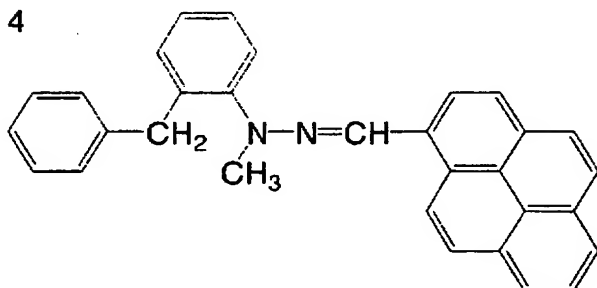
【0050】

【化10】

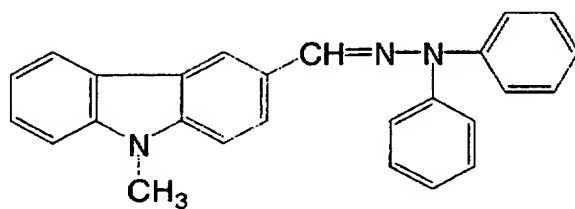
化合物 3-13



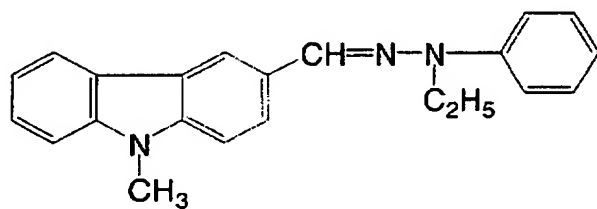
化合物 3-14



化合物 3-15



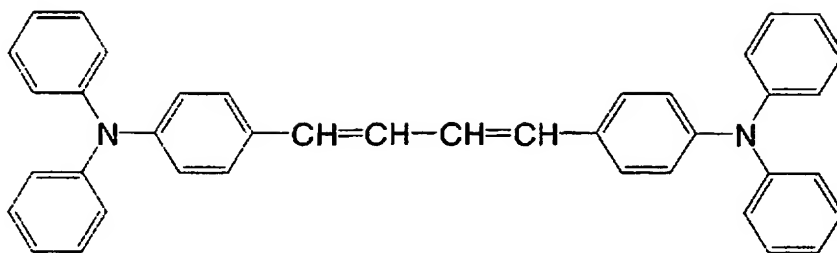
化合物 3-16



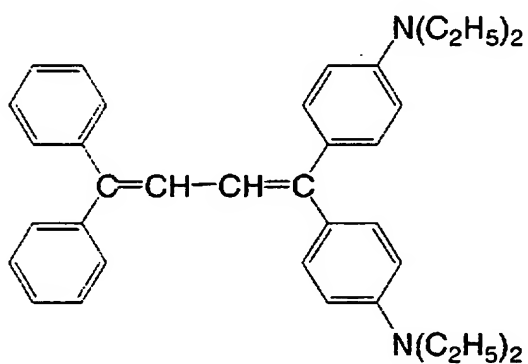
【0051】

【化 1 1】

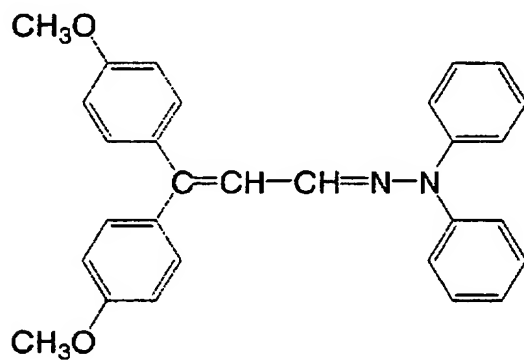
化合物 4-1



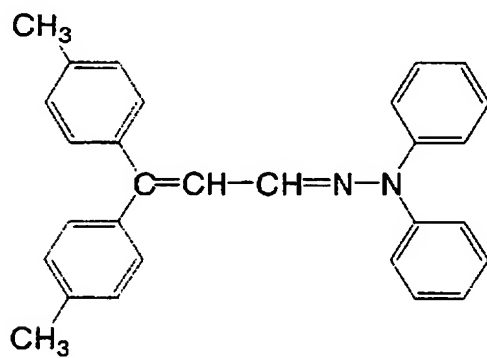
化合物 4-2



化合物 5-1



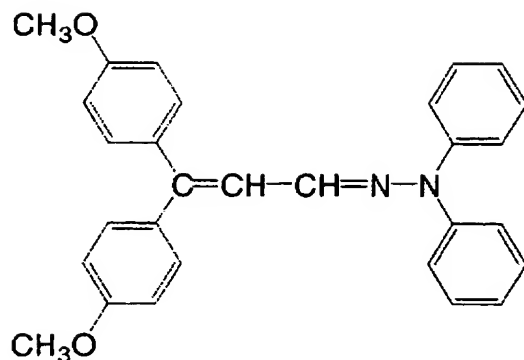
化合物 5-2



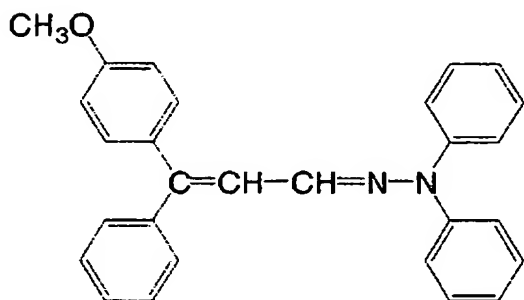
【0052】

【化 1 2】

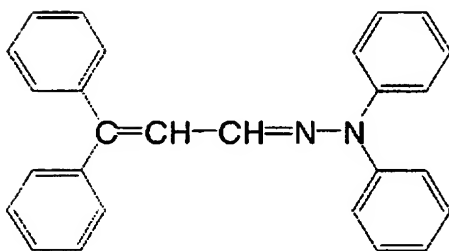
化合物 5-3



化合物 5-4



化合物 5-5



【0053】

これらのうち、一般式 (1) または (3) で表される化合物 1-1 ~ 1-16 までと、化合物 3-1 ~ 3-16 までの化合物が、感光体表面電位の安定性、感度が良好な観点から好ましく、化合物 1-1 ~ 1-10 までと、化合物 3-1 ~ 3-14 までのものが同観点からより好ましい。

また、これらの化合物は 1 種類を単独で用いても、2 種類以上を混合して用いても良い。

【0054】

前記不飽和二重結合を有する化合物は、例えば、感光体の最表層として形成される電荷輸送層に含有される。

電荷輸送層に用いられる電荷輸送物質としては、前記一般式(1)～(5)に挙げた構造を持つ化合物以外に、例えばカルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等が挙げられ、これらの化合物を前記一般式(1)～(5)に挙げた構造を持つ化合物と混合して用いても良い。

【0055】

電荷輸送層は通常、前記電荷輸送物質に結着樹脂を混合して用いるが、該結着樹脂としてはポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-アクリロニトリル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等溶剤に可溶な樹脂を挙げることができる。この内、ポリカーボネート樹脂が耐摩耗性、樹脂の接着性等の点で優れている。

【0056】

電荷輸送層は、前記結着樹脂と前記電荷輸送物質(不飽和二重結合を有する化合物を含む)とを有機溶媒に溶解し、この溶液をA1等の導電性支持体表面に形成された電荷発生層等の表面に、一定の膜厚になるよう浸漬塗布等を行い、その後該有機溶媒を乾燥させて形成される。よって有機溶媒としては、結着樹脂と電荷輸送物質とを適当な濃度まで溶解させ、かつ適度な揮発性を持つことが必要である。有機溶媒は毒性や引火性が低く、取扱いの容易なものが良いのは言うまでもない。

【0057】

前記有機溶媒の具体例としては使用する結着樹脂にもよるが、仮に結着樹脂に

ポリカーボネート樹脂を用いた場合、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；メチレンクロライド、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロエタン等の含ハロゲン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪酸アルキルエステル類；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ピリジン、エチルアミン等が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

【0058】

前記電荷輸送層における電荷輸送物質と該結着樹脂との質量比率（電荷輸送物質／結着樹脂）は0.08～6程度の範囲が好ましく、より好ましくは0.15～4、さらに好ましくは0.2～1.5の範囲である。質量比率が0.08未満であると電荷輸送層中における電荷輸送物質の比率が小さく、必要な電位、感度を得ることができない。また前記質量比率が6を超える場合、電荷輸送層の膜としての強度が保てないため好ましくない。

【0059】

本発明の画像形成方法に用いられる感光体の基本的な例としては、以下の様な構造を持つものが挙げられる。すなわち、感光体は導電性支持体表面に電荷発生物質を少なくとも含有する電荷発生層を形成させた後、この表面に前述のような結着樹脂と電荷輸送物質とを少なくとも含有する電荷輸送層を形成させる積層感光体を感光層として用いたものが挙げられる。そして、この場合には該電荷輸送層が感光体の最表層となる。

【0060】

本発明に用いられる感光体の導電性支持体としては、体積抵抗率が $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を示すものであれば特に制限はない。導電性支持体の具体例としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、銀、金、白金、鉄などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を蒸着等の方法によりフィルム、あるいはプラスチック等に被覆したもの、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル等の金属板を素管化し、その後切削、研磨等によって表面処理

した管等を挙げることができる。

【0061】

本発明に用いられる感光体の電荷発生層としては、電荷発生物質を含有し、層形成可能な材料であれば特に制限はない。

上記電荷発生物質としては、公知の材料であれば特に制限なく用いることができる。また電荷発生物質としては無機系材料と有機系材料とに分類することができる。

【0062】

無機系材料の具体例としては、結晶セレン、アモルファスセレン等のセレン類、セレンーテルル、セレンーテルルーハロゲン、セレンーヒ素等の含セレン化合物類、アモルファスシリコン等が挙げられ、該アモルファスシリコンにはホウ素、リン等の原子をドーピングしたものを用いることができる。

【0063】

また、有機系材料としては、公知の材料を用いることが可能である。具体例としてはクロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン等の金属を含有した金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系顔料、スクエアリック酸メチン系顔料、カルバゾール系骨格、ジフェニルアミン系骨格、ジベンゾチオフェン系骨格、フルオレノン系骨格、オキサジアゾール系骨格、ビススチルベン系骨格、ジスチリルオキサジアゾール系骨格、ジスチリルカルバゾール系骨格をそれぞれ含有するアゾ顔料類、ペリレン系顔料、アントラキノン系顔料、多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタン系およびトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノン系およびナフトキノン系顔料、シアニン系顔料、アゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。

【0064】

これらの電荷発生物質のうち、有機系材料が工程の簡易さの点から好ましく、さらにクロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン等の金属を含有した金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、カルバゾール系骨格、ジフェニルアミン系骨格、ジベンゾチオフェン系

骨格、フルオレノン系骨格、オキサジアゾール系骨格、ビススチルベン系骨格、ジスチリルオキサジアゾール系骨格、ジスチリルカルバゾール系骨格をそれぞれ含有するアゾ顔料類が本発明における感光体を作製する上で好ましい。

これらの電荷発生物質は、それぞれ単独で用いても良く、2種以上を混合して用いることもできる。

【0065】

電荷発生層には、層形成の容易さ、層の強度等の観点から、必要に応じてバインダー樹脂を含有させて用いることができる。バインダー樹脂としては、ポリスチレン、アクリル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリケトン、ポリエステル、ポリブチルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリビニルカルバゾール、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂、スチレン-アクリロニトリル系樹脂、ABS樹脂等が挙げられる。これらの樹脂のうち、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂が塗布の容易さ等の観点からより好ましく用いられる。これらの樹脂は単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。

【0066】

上記電荷発生層の電荷発生物質とバインダー樹脂との比率は、質量比率（電荷発生物質／バインダー樹脂）で0.03～5の範囲が電荷発生層の十分な性能を発揮させる点で好ましく、0.1～3の範囲がより好ましく、0.15～2の範囲がさらに好ましい。質量比率が0.03未満の場合は電荷発生物質の量が少なく、電荷発生量が十分でなく、また5を超える場合はバインダーが少なくなるため、電荷発生層の接着性が低下してしまうため好ましくない。

【0067】

これら積層型の感光体の各層は、ロールコーティング、バーコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング等の公知の方法によって形成させることができる。この中ではディップコーティング、スプレーコーティングが層厚の均一性、製法の安定性の観点から好ましく用いられる。

【0068】

前記各層の好ましい膜厚は、電荷発生層が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $0.3 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲である。また電荷輸送層は $3 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であり、各層の膜厚がこの範囲であれば、帯電電位、感度にすぐれ、また膜強度の高い、耐久性のすぐれた感光体を得ることができる。

【0069】

本発明の画像形成方法に用いられる感光体には、導電性支持体と電荷発生層との接着性の向上、電荷発生層の塗工性の改善、残留電位の低減等を目的として、導電性支持体と電荷発生層との間に下引き層を設けることもできる。

【0070】

上記下引き層の構成成分としては、塗工性を有する高分子材料を用いるのが一般的である。該高分子材料の具体例としては、ポリアクリル酸エステル誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド等の熱可塑性樹脂類；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂類；などを挙げることができる。

【0071】

これらの樹脂のうちでは、導電性支持体との成膜性、電荷発生層との密着性等の観点から、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルブチラール等の熱可塑性樹脂が好ましい。また、これらの樹脂は単独で用いても、また2種類以上を混合して用いても良い。更に2種類以上の樹脂をそれぞれ塗工し、下引き層を複層化して用いることもできる。

【0072】

下引き層は、前記高分子材料を、例えば2-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジクロロエタン、クロロベンゼン等の含ハロゲン系炭化水素類；テトラヒドロフラン、オキサン等のエーテル類；等の有機溶剤に溶解させた後、ディップコート、スプレーコート等の方法で導電性支持体上に塗工処理し、その後加熱処理等の方法で

上記有機溶媒を除去し形成させることができる。

【0073】

また上記下引き層では、導電性支持体との密着性向上、下引き層の強度向上、電荷発生層との密着性及び／または電荷発生層形成時における塗布工程を容易にする目的で、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル等のアクリル酸誘導体、テトラメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤及び／またはチタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、金属アルコキシド等の架橋性単量体を、前記高分子材料と併用して用いることもできる。

【0074】

下引き層の膜厚は0.1～10 μm の範囲が好ましく、より好ましくは0.3～7 μm の範囲、さらに好ましくは0.5～5 μm の範囲である。膜厚が0.1 μm 未満であると、下引き層の効果である残留電位の低減等に効果がなく、また10 μm を超える場合は塗膜の均一性を悪化させやすくなるため好ましくない。

【0075】

本発明に用いられる感光体には、感光体を構成する層の酸化を防止し感光体性能を維持することを目的として、酸化防止剤を用いることができる。

本発明に用いることができる酸化防止剤は特に制限はなく、公知のものを用いることができる。酸化防止剤の具体例としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル- β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのモノフェノール類；2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などのビスフェノール類；1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベン

ジル) ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル) ブチリックアシッド]グリコールエステル、トコフェノール類などの高分子フェノール類; N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-*sec*-ブチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-*sec*-ブチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジ-*t*-ブチル-p-フェニレンジアミンなどのパラフェニレンジアミン類; 2, 5'-ジ-*t*-オクチルハイドロキノン、2, 6'-ジドデシルハイドロキノン、2-ドデシルハイドロキノン、2-ドデシル-5-クロロハイドロキノン、2-*t*-オクチル-5-メチルハイドロキノン、2-(2-オクタデセニル)-5-メチルハイドロキノンなどのハイドロキノン類; ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3, 3'-チオジプロピオネートなどの有機硫黄化合物類; トリフェニルホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリ(ジノニルフェニル)ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ(2, 4-ジブチルフェノキシ)ホスフィンなどの有機リン化合物類; などが挙げられる。

これらのうち、より好ましいのはモノフェノール類、ビスフェノール類であり、さらにモノフェノール類が感光体性能の維持の点でより好ましい。

【0076】

これらは1種単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。また、通常これらの酸化防止剤は感光体の電荷輸送層に添加され用いられるが、電荷発生層に添加させ用いても良い。また後述するように、電荷輸送層の表面に保護層を用いた場合には、該保護層に添加しても良い。

【0077】

本発明に用いられる感光体には、感光体表面の酸化、摩耗を防止することを目的として、熱硬化性シリコン、フェノール樹脂、メラミン樹脂等のハードコート系の材料からなる保護層を設けることができる。そして、この場合には該保護層が表面層となり、既述の不飽和二重結合を有する化合物はこの保護層にも含ま

れることとなる。

【0078】

ー 静電潜像現像用トナー ー

次に、本発明の画像形成方法に用いられる静電潜像現像用トナーについて説明する。

一般にトナーは、一成分現像剤であれば帯電スリーブや帯電ブレード、二成分現像剤であればキャリア等のように、何らかの帯電部材との接触により帯電する。その場合、接触する部分はトナーの尖りの部分であり、一般的に結着樹脂は絶縁性であることから、トナーの帯電量はこの尖りの部分が最も高いものと推定される。このトナーが現像工程で感光体表面に接触する場合、帯電量の高いトナーの尖りの部分から接触すると考えるのが妥当である。

【0079】

トナーを混練粉碎法で作製した場合、トナー形状は事実上制御することはできず、形状係数 $S F 1$ は 1 4 0 を超えるものが大半である。この混練粉碎トナーが現像される場合、トナーの尖りの部分から感光体に衝突するため、トナーと感光体表面との接触面積が小さく、したがってこの尖りの部分にある外添剤等の金属酸化物等に過剰の圧力がかかり感光体表面を傷つけたり、場合によっては該感光体表面に刺さったりして、外添剤が残留してしまう。

【0080】

これに対し、形状係数 $S F 1$ が 1 1 0 ～ 1 4 0 の範囲のトナーでは、前記のような尖りの部分が存在しないか、あるいは存在しても混練粉碎法のトナーのように鋭くはなく、角の丸まった形状を有している。このようなトナーの場合、前記のように感光体に衝突しても、その接触面積は混練粉碎トナーの場合より広く、そのため感光体表面とトナーとの間にある外添剤にかかる圧力は小さくなり、感光体表面に傷をつけ難くすることができる。

従って、本発明に用いられる静電潜像現像用トナーは、形状係数 $S F 1$ が 1 1 0 ～ 1 4 0 の範囲の形状を有することが必要である。

【0081】

なお、上記トナーの形状係数 $S F 1$ は、スライドガラス表面に散布したトナー

の光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、50個以上のトナー粒子の最大長と投影面積を求め、 $(\text{トナーの最大長})^2 / (\text{トナーの投影面積}) \times (\pi / 4) \times 100$ の平均値で示されるものである。

【0082】

本発明に用いられる静電潜像現像用トナーの製法としては、形状係数 S F 1 が 110～140の範囲の粒子を形成できる製法であれば特に制限はないが、特に好ましいのは乳化重合凝集法である。乳化重合凝集法は、粒径が1 μ m以下の樹脂粒子を分散した樹脂粒子分散液、及び着色剤を分散した着色剤分散液等を混合し、樹脂粒子、着色剤をトナー粒径に凝集させる工程（以下、「凝集工程」と称することがある）、樹脂粒子のガラス転移点以上の温度に加熱し凝集体を融合しトナー粒子を形成する工程（以下、「融合工程」と称することがある）を含む。

【0083】

上記凝集工程においては、互いに混合された樹脂粒子分散液、着色剤分散液、及び必要に応じて離型剤分散液中の各粒子が凝集して凝集粒子を形成する。該凝集粒子はヘテロ凝集等により形成され、該凝集粒子の安定化、粒度／粒度分布制御を目的として、前記凝集粒子とは極性が異なるイオン性界面活性剤や、金属塩等の一価以上の電荷を有する化合物が添加される。

【0084】

前記融合工程においては、前記凝集粒子中の樹脂粒子が、そのガラス転移点以上の温度条件で熔融し、凝集粒子は不定形から球形へと変化する。このとき凝集粒子の形状係数 S F 1 は150以上であるが、球形になるに従い小さくなり、所望の形状係数になった段階でトナーの加熱を中止することにより形状係数 S F 1 を制御することができる。その後、凝集物を水系媒体から分離、必要に応じて洗浄、乾燥させることによって、トナー粒子を形成する。

【0085】

また、本発明に用いられる静電潜像現像用トナーの製法として、懸濁重合法も好ましく用いることができる。前記懸濁重合法は、着色剤粒子、離型剤粒子等を、重合性単量体とともに必要に応じて分散安定剤等が添加された水系媒体中へ懸濁させ、所望の粒度、粒度分布に分散させた後、加熱等の手段により重合性単量

体を重合し、その後重合物を水系媒体から分離、必要に応じて洗浄、乾燥させることによって、トナー粒子を形成する方法である。

【0086】

本発明に用いられる静電潜像現像用トナーは、160℃における貯蔵弾性率（ G' （160））が80～620Paの範囲にあることが必要である。これはトナーが感光体に衝突する際、外添剤をトナー内部に埋め込むことにより、外添剤である金属酸化物が感光体表面を傷つけたり、残留しないようにするためである。

【0087】

一般に、外添剤等である金属酸化物などの粒径は0.03 μ m以下と微小であり、該金属酸化物等には感光体との衝突によって過剰な圧力がかかり、同時に微量の熱を発生する。その熱は微量であっても、トナー表面の金属酸化物等と接触する僅かな部分を、結着樹脂のガラス転移点以上に瞬間的に加熱するために埋め込まれるものと推定され、これが160℃におけるトナーの貯蔵弾性率と関係することを本発明者らは見出した。

【0088】

前記のように、トナーの160℃における貯蔵弾性率（ G' （160））は80～620Paの範囲であることが必要であるが、100～500Paの範囲が好ましく、150～400Paの範囲がより好ましい。

【0089】

前記貯蔵弾性率（ G' （160））が80Pa未満の場合、トナー表面の金属酸化物等は現像器内部の攪拌によってトナー粒子中に埋め込まれたり、またはトナー粒子そのものが攪拌により壊れてしまう等の問題があり好ましくない。また、620Paを超える場合、トナーが硬くなるためトナー粒子中に前記金属酸化物等は埋め込まれず、本発明の効果が得られない。

【0090】

本発明におけるトナーの貯蔵弾性率は、粘弾性測定装置（レオメトリックサイエンティフィックFE社製：ARES）を用い、静電潜像現像用トナーを錠剤に成形し、直径20mmの平行プレートにセットし、ノーマルフォースを0と

した後に 6.28 rad/sec の振動周波数で振動を与えることにより測定した。なお、測定は 100°C から 190°C まで行ない、この時のひずみは 1% とした。また、測定時間インターバルは 120 秒、測定開始後の昇温速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で行い、 160°C における貯蔵弾性率を採用した。

【0091】

本発明における貯蔵弾性率 ($G' (160)$) が $80 \sim 620 \text{ Pa}$ の範囲であるトナーは、重合開始剤の量を調整する等により樹脂の分子量を小さめにしたり、ガラス転移点を低めにする等の方法により得られる。また、乳化凝集法を用いる場合は、凝集剤の種類、量を適宜選択することにより得ることができる。なお、従来の混練粉碎法では、貯蔵弾性率 ($G' (160)$) が 700 Pa 以上のトナーとなっており、好ましくない。

【0092】

前記貯蔵弾性率 ($G' (160)$) が $80 \sim 620 \text{ Pa}$ の範囲のものは、トナー中の樹脂の重合度、ガラス転移点を調整することで得ることができる。より具体的には、樹脂の重量平均分子量 M_w を $20000 \sim 35000$ の範囲、ガラス転移点を $50 \sim 55^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御する。このとき、主に重合開始剤量と連鎖移動剤量とが分子量制御に大きな効果を持ち、一般的に重合開始剤量を増加し、連鎖移動剤量を増加させると分子量は減少する。

【0093】

樹脂の分子量を前記の範囲とし、貯蔵弾性率 $G' (160)$ を前記の範囲とするためには、重合開始剤量を減少させ、同時に連鎖移動剤量を増加させる方法が好ましい。これは、一般に連鎖移動剤は樹脂の粘性を低下させる傾向を持つものが多く、逆に重合開始剤は分子末端に残留し樹脂の粘度を上昇させてしまうためであると推定される。

【0094】

また、樹脂分子鎖の側鎖に比較的長い炭素数を持つ官能基を若干導入しても好ましい貯蔵弾性率 ($G' (160)$) を得ることができる。前記官能基により分子鎖間及び／または分子鎖内に僅かな立体障害を生じさせることで、分子鎖間の相互作用を減少させ、貯蔵弾性率 ($G' (160)$) を好ましい範囲にすること

ができる。

【0095】

前記官能基としては、炭素数が6以上の脂肪族系のものが好適に用いられる。具体的にはヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ブチル、ラウリル、セチル、ステアリル、オレイル、ベヘニル等のアルキル基、アルキレン基、コレステリル基等の脂環式炭化水素基などが好適に用いられる。

【0096】

またこれらの官能基を有する重合性単量体としては、不飽和脂肪酸のエステル化合物が好ましく用いられ、より具体的にはアクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル等が挙げられる。

これらは1種単独で用いても、2種以上を混合させて用いても良い。

【0097】

前記重合性単量体の好ましい含有量は、官能基の長さにもよるが、重合性単量体総量の0.1～5質量%の範囲が好ましく、0.3～3質量%の範囲がより好ましい。さらに好ましくは0.5～2質量%の範囲である。

【0098】

上記含有量が0.1質量%未満であると、前記添加する効果が得られにくくなり、5質量%を超えるとガラス転移点も同時に低下するため、トナーとして使用した場合の保存性が低下する可能性があり好ましくない。

【0099】

本発明に用いられる静電潜像現像用トナーは、結着樹脂としてビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる樹脂を含有することが必要である。本発明におけるトナーは、熱に対する粘度変化の小さいものの方が、トナー表面の金属酸化物の埋め込みを制御しやすい点ですぐれている。

【0100】

一般に、トナー表面の金属酸化物等は粒度に幅を持っており、前述のように感光体とトナーとの衝突時に発生する熱量は大粒径の粒子ほど大きいものの、トナ

一との接触面積も大きくなるため、微量の熱量では前述のようにガラス転移点以上の温度を得にくくなる。すなわち、大粒径粒子ほどトナー表面への埋め込みが困難になってしまう傾向にある。前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる樹脂は、この金属酸化物等の粒径による埋め込まれ方の差を低減できる点で好ましい。

【0101】

前記ビニル性重合性単量体の具体例としては、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体または共重合体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体または共重合体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体または共重合体；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体または共重合体；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン類の単独重合体または共重合体；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類の単独重合体または共重合体；などが挙げられる。

これらの樹脂は、1 種単独で用いても良いし、2 種以上を併用して用いても良い。

【0102】

上記重合体としては、ガラス転移点の制御等の観点から共重合体を用いることが好ましく、本発明に用いる共重合体としては、単独重合体のガラス転移点の差が大きいもの同士を組み合わせ、前記好ましいガラス転移点の範囲となるように組成を制御し共重合した樹脂が好ましい。

【0103】

具体的には、前記ビニル性重合性単量体のうち、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の短鎖アクリル酸アルキルエステル等と、アクリル酸 n -プロピル、アクリ

ル酸 n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等を組み合わせて共重合させたものを用いることが好ましい。

【0104】

また、結着樹脂としては、上記樹脂を含有していれば、他の樹脂も用いることができる。該他の樹脂に特に制限はないが、具体例としてはメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン等を含むシリコーン樹脂、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

【0105】

これらの他の樹脂の、前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られた樹脂に対する割合は、0～50質量%の範囲が好ましく、より好ましくは1～30質量%の範囲、さらに好ましくは2～20質量%の範囲である。50質量%を超えると、前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られた樹脂の効果が小さくなり、本発明の効果が得られなくなる場合がある。

【0106】

本発明における静電潜像現像用トナーに用いられる着色剤としては、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック顔料から選ばれるいずれかを少なくとも1種以上含有することが好ましい。これらの着色剤は、1種単独で用いても良いし、同系統の顔料を2種以上混合して用いてもよい。また異系統の顔料を2種以上混合して用いても良い。

【0107】

前記着色剤としては、例えば、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンドブルー、カルコオイ

ルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料；などが挙げられる。

【0108】

本発明の画像形成方法に用いられる静電潜像現像用トナーの製造において、例えば、前記懸濁重合法における分散時の安定化、前記乳化重合凝集法における樹脂粒子分散液、着色剤分散液、及び離型剤分散液の分散安定を目的として界面活性剤を用いることができる。

【0109】

上記界面活性剤としては、例えば硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤；などが挙げられる。これらの中でもイオン性界面活性剤が好ましく、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤がより好ましい。

【0110】

本発明におけるトナーにおいては、一般的にはアニオン系界面活性剤は分散力が強く、樹脂粒子、着色剤の分散に優れているため、離型剤を分散させるための界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤を用いることが有利である。

非イオン系界面活性剤は、前記アニオン系界面活性剤またはカチオン系界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。

【0111】

アニオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナ

トリウム、ヒマシ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、ラウリルエーテルサルフェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸エステル類；ラウリルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルナフタレンスルホネート、ジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム；ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、モノオクチルスルホサクシネート、ジオクチルスルホサクシネート、ラウリン酸アミドスルホネート、オレイン酸アミドスルホネート等のスルホン酸塩類；ラウリルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ノニルフェニルエーテルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩類；スルホコハク酸ラウリル 2 ナトリウム等のスルホコハク酸塩類；などが挙げられる。

【 0 1 1 2 】

カチオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩等のアミン塩類；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレート、アルキルベンゼントリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩類；などが挙げられる。

【 0 1 1 3 】

非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオ

キシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンナタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等のソルビタンエステルエーテル類；などが挙げられる。

【0114】

界面活性剤の各分散液中における含有量としては、本発明を阻害しない程度であれば良く、一般的には少量であり、具体的には0.01～10質量%程度の範囲であり、より好ましくは0.05～5質量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1～2質量%程度の範囲である。含有量が0.01質量%未満であると、樹脂粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液等の各分散液が不安定になり、そのため凝集を生じたり、また凝集時に各粒子間の安定性が異なるため、特定粒子の遊離が生じる等の問題があり、また、10質量%を越えると、粒子の粒度分布が広くなったり、また、粒子径の制御が困難になる等の理由から好ましくない。一般的には粒子径の大きい懸濁重合トナー分散物は、界面活性剤の使用量は少量でも安定である。

【0115】

また、前記懸濁重合法に用いる前記分散安定剤としては、難水溶性で親水性の無機微粉末を用いることができる。使用できる無機微粉末としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸3カルシウム（ヒドロキシアパタイト）、クレイ、ケイソウ土、ベントナイト等が挙げられる。

これらの中でも炭酸カルシウム、リン酸 3 カルシウム等は微粒子の粒度形成の容易さと、除去の容易さの点で好ましい。

【0116】

また、常温固体の水性ポリマー等も用いることができる。具体的には、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系化合物、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デンプン、アラビアゴム等が使用できる。

【0117】

本発明における前記結着樹脂には、必要に応じて架橋剤を添加することもできる。

このような架橋剤の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族の多ビニル化合物類；フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、テレフタル酸ジビニル、ホモフタル酸ジビニル、トリメシン酸ジビニル／トリビニル、ナフタレンジカルボン酸ジビニル、ビフェニルカルボン酸ジビニル等の芳香族多価カルボン酸の多ビニルエステル類；ピリジンジカルボン酸ジビニル等の含窒素芳香族化合物のジビニルエステル類；ピロムチン酸ビニル、フランカルボン酸ビニル、ピロール-2-カルボン酸ビニル、チオフェンカルボン酸ビニル等の不飽和複素環化合物カルボン酸のビニルエステル類；ブタンジオールメタクリレート、ヘキサジオールアクリレート、オクタジオールメタクリレート、デカンジオールアクリレート、ドデカンジオールメタクリレート等の直鎖多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類；ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシー-1,3-ジアクリロキシプロパン等の分枝、置換多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート類；コハク酸ジビニル、フマル酸ジビニル、マレイン酸ビニル／ジビニル、ジグリコール酸ジビニル、イタコン酸ビニル／ジビニル、アセトンジカルボン酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、3,3'-チオジプロピオン酸ジビニル、trans-アコニット酸ジビニル／トリビニル、アジピン酸ジビニル、ピメリン酸ジビニル、スベリン酸ジビニル、アゼライン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル、ドデカン二酸ジビニル、ブラシル酸ジビニル等の多価カルボン酸の多ビニルエステル類

;等が挙げられる。

【0118】

本発明において、これらの架橋剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いても良い。また、上記架橋剤のうち、本発明における架橋剤としては、トナーの160℃における貯蔵弾性率 (G' (160)) を前記好ましい範囲とするため、ブタンジオールメタクリレート、ヘキサジオールアクリレート、オクタンジオールメタクリレート、デカンジオールアクリレート、ドデカンジオールメタクリレート等の直鎖多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類;ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン等の分枝、置換多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類;ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート類などを用いることが好ましい。

前記架橋剤の好ましい含有量は、重合性単量体総量の0.05~5質量%の範囲が好ましく、0.1~1.0質量%の範囲がより好ましい。

【0119】

本発明におけるトナーに用いる樹脂は、重合性単量体のラジカル重合により製造することができる。

ここで用いるラジカル重合用開始剤としては、特に制限はない。具体的には、過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化tert-ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化ブromoメチルベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピル、テトラリンヒドロペルオキシド、1-フェニル-2-メチルプロピル-1-ヒドロペルオキシド、過トリフェニル酢酸tert-ブチルヒドロペルオキシド、過蟻酸tert-ブチル、過酢酸tert-ブチル、過安息香酸tert-ブチル、過フェニル酢酸tert-ブチル、過メトキシ酢酸tert-ブチル、過N-(3-トリイル)カルバミン酸tert-ブチル等の過酸化物類、

【0120】

2, 2'-アゾビスプロパン、2, 2'-ジクロロ-2, 2'-アゾビスプロパン

、1, 1'-アゾ (メチルエチル) ジアセテート、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 塩酸塩、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 硝酸塩、2, 2'-アゾビスイソブタン、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオン酸メチル、2, 2'-ジクロロ-2, 2'-アゾビスブタン、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1, 1'-アゾビス (1-メチルブチロニトリル-3-スルホン酸ナトリウム)、2-(4-メチルフェニルアゾ)-2-メチルマロノジニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、3, 5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-メチルマロノジニトリル、2-(4-ブロモフェニルアゾ)-2-アリルマロノジニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ジメチル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサンニトリル、2, 2'-アゾビス-2-プロピルブチロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-クロロフェニルエタン、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘプタンニトリル、1, 1'-アゾビス-1-フェニルエタン、1, 1'-アゾビスクメン、4-ニトロフェニルアゾベンジルシアノ酢酸エチル、フェニルアゾジフェニルメタン、フェニルアゾトリフェニルメタン、4-ニトロフェニルアゾトリフェニルメタン、1, 1'-アゾビス-1, 2-ジフェニルエタン、ポリ (ビスフェノール A-4, 4'-アゾビス-4-シアノペンタノエート)、ポリ (テトラエチレングリコール-2, 2'-アゾビスイソブチレート) 等のアゾ化合物類、1, 4-ビス (ペンタエチレン)-2-テトラゼン、1, 4-ジメトキシカルボニル-1, 4-ジフェニル-2-テトラゼン等が挙げられる。

【0121】

本発明におけるトナーの製造に乳化凝集合一法を用いた場合、凝集工程において pH 変化により凝集を発生させ、粒子を調製することができる。同時に粒子の凝集を安定に、また迅速に、またはより狭い粒度分布を持つ凝集粒子を得るため、凝集剤を添加しても良い。

該凝集剤としては一価以上の電荷を有する化合物が好ましく、その化合物の具

体例としては、前述のイオン性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の水溶性界面活性剤類、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸等の酸類、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩、酢酸ナトリウム、蟻酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、フタル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム等の脂肪族酸、芳香族酸の金属塩、ナトリウムフェノレート等のフェノール類の金属塩、アミノ酸の金属塩、トリエタノールアミン塩酸塩、アニリン塩酸塩等の脂肪族、芳香族アミン類の無機酸塩類等が挙げられる。

【0122】

凝集粒子の安定性、凝集剤の熱や経時に対する安定性、洗浄時の除去を考慮した場合、凝集剤としては、無機酸の金属塩が性能、使用の点で好ましい。具体的には塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩などが挙げられる。

【0123】

これらの凝集剤の添加量は、電荷の価数により異なるが、いずれも少量であって、一価の場合は3質量%以下程度、二価の場合は1質量%以下程度、三価の場合は0.5質量%以下程度である。凝集剤の量は少ない方が好ましいため、価数の多い化合物を用いることが好ましい。

【0124】

本発明の画像形成方法に用いるトナーには、離型剤を添加することができる。該離型剤の添加により、定着器にシリコンオイルを塗布することなくトナーを定着部材から離型することができ、同時に定着器もオイル供給機がなくなるために小型化、軽量化が可能となる。

【0125】

本発明におけるトナーの製造に乳化凝集一法、懸濁重合法を用いた場合、乳化重合凝集法では凝集および合一時に、懸濁重合法では分散時に、それぞれ一般的に疎水性である離型剤は粒子内部に引き込まれるため粒子表面に存在しにくく、また前述のように、粒子表面にはよりガラス転移点の高いカルボキシル基が多

量に含む樹脂が存在すると推定されるため、粒子の形成は容易である。これに対し従来の混練粉碎法では、粉碎時に大量の離型剤成分が粒子表面に存在するため粒子同士の融着が生じ易い等の欠点を生じる。

【0126】

前記離型剤の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；軟化点を有するシリコン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス類；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックス等の鉱物・石油系ワックス類；ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル等の高級脂肪酸と高級アルコールとのエステルワックス類；ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、モノステアリン酸グリセリド、ジステアリン酸グリセリド、ペンタエリスリトールテトラベヘネート等の高級脂肪酸と単価または多価低級アルコールとのエステルワックス類；ジエチレングリコールモノステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、ジステアリン酸ジグリセリド、テトラステアリン酸トリグリセリド等の高級脂肪酸と多価アルコール多量体とからなるエステルワックス類；ソルビタンモノステアレート等のソルビタン高級脂肪酸エステルワックス類；コレステリルステアレート等のコレステロール高級脂肪酸エステルワックス類などが挙げられる。

本発明において、これらの離型剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いても良い。

【0127】

これらの離型剤の添加量は、トナー粒子全体の0.5～50質量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは1～30質量%の範囲、更に好ましくは5～15質量%の範囲である。0.5質量%未満であると離型効果が十分でなく、50質量%を超えると、帯電性に影響が現れやすくなったり、現像器内部においてトナーが破壊されやすくなり、離型剤のキャリアへのスペント化が生じたりするため、帯電が低下しやすくなる等の影響が現れるばかりでなく、例えばカラートナ

ーを用いた場合、定着時の画像表面への染み出しが不十分になり易く、画像中に離型剤が在留しやすくなってしまう、透明性が悪化してしまう場合がある。

【0 1 2 8】

本発明に用いられる静電潜像現像用トナーは、その表面に少なくとも1種以上の金属酸化物粒子及び／または金属窒化物粒子を有することが必要である。これら金属酸化物粒子、金属窒化物粒子は、トナーの流動性を向上させ、粒子間の帯電性をシャープ化させる効果等を有し、現像時の画質を向上させることができる。

【0 1 2 9】

上記金属酸化物粒子の具体例としては、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、またはこれらの複合酸化物等、また金属窒化物粒子としては、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化チタニウム、窒化亜鉛、窒化カルシウム、窒化マグネシウム、窒化セリウム等が挙げられる。このうちシリカ、チタニアが、粒径、粒度分布、製造性の観点から好ましく用いられる。

【0 1 3 0】

上記金属酸化物粒子または金属窒化物粒子の平均粒径は、1次粒子径で1～40 nmの範囲であることが好ましく、5～20 nmの範囲であることがより好ましい。

これらの金属酸化物粒子、金属窒化物粒子は単独で用いても、また複数種を混合して用いても良い。また、これらのトナーに対する添加量は特に制限はないが、0.1～10質量%の範囲で好ましく用いられる。より具体的には、0.2～8質量%程度の範囲である。

【0 1 3 1】

添加量が0.1質量%未満の場合、添加する金属酸化物等の効果が得られにくく、トナーの粉体流動性が悪化するため、例えば現像器内でブロッキング等の問題を生じてしまう。また、10質量%を超える場合、遊離する外添剤が増加するため、感光体表面の摩耗、傷の発生がより生じ易くなるため好ましくない。

【0 1 3 2】

本発明に用いられる静電潜像現像用トナーは、前記金属酸化物粒子、金属窒化物粒子のうち、粒径が $0.03\mu\text{m}$ 以下の粒子の全添加量に対する割合により、本発明の効果である感光体とトナーとの衝突時の埋め込み以外にも、粉体流動性、転写性等の諸特性が変化する。一般に小粒径の金属酸化物粒子、金属窒化物粒子量が多い場合、トナーの粉体流動性が向上するものの、転写性が悪化してしまう。反対に小粒径の金属酸化物粒子、金属窒化物粒子量が少ない場合、転写性が向上するものの、トナーの流動性が悪化する。

【0133】

前記金属酸化物粒子、金属窒化物粒子のうち、粒径が $0.03\mu\text{m}$ 以下の粒子の全添加量に対する割合は、 $1\sim 70$ 質量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは $5\sim 65$ 質量%の範囲、さらに好ましくは $8\sim 60$ 質量%の範囲が、トナー特性の均衡を得ることができる点で優れている。

【0134】

上記割合が1質量%未満の場合、トナーの流動性が悪化するため、例えば現像器内でブロッキング等の問題を生じ、また、 70 質量%を超える場合、感光体表面の摩耗、傷の発生がしやすくなるため好ましくない。

【0135】

これらの金属酸化物粒子、金属窒化物粒子は、必要に応じて、疎水化、親水化処理等の表面改質を行なっても良い。前記表面改質の手段としては従来公知の方法を用いることができる。具体的にはシラン、チタネート、アルミネート等の各カップリング処理が挙げられる。

【0136】

カップリング処理に用いるカップリング剤としては特に制限はないが、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -ブromoプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、フルオロアルキルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシ

ラザン等のシランカップリング剤；チタネートカップリング剤；アルミネートカップリング剤；等が好適な例として挙げられる。

【0137】

本発明においては、目的に応じて、前記樹脂、前記着色剤、及び前記離型剤以外に、内添剤、帯電制御剤、有機粒体、滑剤、研磨剤などのその他の成分（粒子）を添加させることが可能である。

【0138】

内添剤としては、例えば、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、マンガン、ニッケル等の金属、合金、またはこれら金属を含有する化合物などの磁性体などが挙げられ、トナー特性としての帯電性を阻害しない程度の量で使用できる。

【0139】

帯電制御剤としては、特に制限はないが、特にカラートナーを用いた場合、無色または淡色のものが好ましく使用できる。例えば、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられる。

【0140】

有機粒体としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の通常トナー表面の外添剤として使用される全ての粒子が挙げられる。なお、これらの無機粒体や有機粒体は、流動性助剤、クリーニング助剤等として使用することができる。

【0141】

滑剤としては、例えば、エチレンビスステアрил酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩等が挙げられる。

研磨剤としては、例えば、前述のシリカ、アルミナ、酸化セリウムなどが挙げられる。

【0142】

前記樹脂、前記着色剤、および前記離型剤とを混合した場合における、前記着

色剤の含有量としては、5 0 質量%以下であれば良く、2 ~ 4 0 質量%程度の範囲であるのが好ましい。

また、前記その他の成分の含有量としては、本発明の目的を阻害しない程度であればよく、一般的には極少量であり、具体的には0. 0 1 ~ 5 質量%の範囲であり、好ましくは0. 5 ~ 2 質量%の範囲である。

【0 1 4 3】

本発明における、樹脂粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液、およびその他の成分における分散媒としては、例えば水系媒体などが挙げられる。

水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコールなどが挙げられる。これらは、1 種単独で使用しても良いし、2 種以上を併用しても良い。

【0 1 4 4】

本発明の静電潜像現像用トナーの表面積は、特に制限はなく、通常のトナーに用いることのできる範囲であれば使用することができる。具体的には、B E T法を用いた場合0. 5 ~ 1 0 m²/gの範囲が好ましく、好ましくは1. 0 ~ 7 m²/gの範囲、より好ましくは1. 2 ~ 5 m²/g程度の範囲である。更には、1. 2 ~ 3 m²/g程度の範囲が好ましい。

【0 1 4 5】

また、本発明の静電潜像現像用トナーの粒度としては、体積平均粒径で3 ~ 9 μmの範囲が好ましく、より好ましくは4 ~ 8 μmの範囲、さらに好ましくは4. 5 ~ 7. 5 μmの範囲が本発明に適している。3 μm未満であると、トナーの質量が軽いため、感光体とトナーとの衝突時にトナー表面の金属酸化物を埋め込む力が小さく、結果として感光体表面に金属酸化物が残留してしまうため好ましくない場合がある。9 μmを超えると、現像時の細線再現性に劣る画質になるため好ましくない場合がある。

【0 1 4 6】

また、本発明におけるトナーの粒度分布としては、粒度分布指標G S Dで表すことができる。上記G S Dは以下の式で表すことができる。

$$G S D = [(d 1 6 / d 5 0) + (d 5 0 / d 8 4)] / 2$$

【0147】

上式中、 d_{16} 、 d_{50} 、 d_{84} は、それぞれトナーの大粒径側から数えてそれぞれ16%、50%、84%の径を示したもので、数値としては $d_{16} > d_{50} > d_{84}$ の順であり、GSDが小さいほど粒度の揃ったトナーであるといえることができる。上記GSDには、個数平均粒子径から算出したものと、体積平均粒子径から算出したものがあるが、本発明におけるトナーのGSDはどちらを採用しても良い。

【0148】

上記GSDの好ましい範囲としては1.3以下であり、より好ましくは1.27以下、さらに好ましくは1.25以下である。GSDが1.3を超えると、画質が悪化するだけでなく、微粉が増加するため、前述のように感光体表面に金属酸化物が残留してしまうため好ましくない。

【0149】

本発明においては、得られた静電潜像現像用トナーの表面に、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機粒体や、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂粒子を、乾燥状態で剪断力を印加して添加してもよい。これらの無機粒体や樹脂粒子は、流動性助剤やクリーニング助剤等の外添剤として機能する。

【0150】

本発明において、静電潜像現像用トナーの帯電量の絶対値としては、 $10 \sim 40 \mu\text{C/g}$ の範囲が好ましく、 $15 \sim 35 \mu\text{C/g}$ の範囲がより好ましい。前記帯電量が、 $10 \mu\text{C/g}$ 未満であると、背景部汚れが発生し易くなり、 $40 \mu\text{C/g}$ を越えると、画像濃度の低下が発生し易くなる。

この静電潜像現像用トナーの夏場における帯電量と冬場における帯電量との比率（夏場帯電量／冬場帯電量）としては、 $0.5 \sim 1.5$ の範囲が好ましく、 $0.7 \sim 1.3$ の範囲がより好ましい。前記比率が、前記好ましい範囲外であると、トナーの環境依存性が強く、帯電性の安定性に欠け、実用上好ましくないことがある。

【0151】

— 静電潜像現像剤 —

本発明において、静電潜像現像剤は、前記本発明の静電潜像現像用トナーを含有する以外は特に制限はなく、目的に応じて適宜の成分組成をとることができる。本発明における静電潜像現像剤は、静電潜像現像用トナーを、単独で用いると一成分系の静電潜像現像剤となり、また、キャリアと組み合わせて用いると二成分系の静電潜像現像剤となる。

【0152】

例えばキャリアを用いる場合のそのキャリアとしては、特に制限はなく、それ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特開昭62-39879号公報、特開昭56-11461号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリアが挙げられる。

【0153】

キャリアの具体例としては、以下の樹脂被覆キャリアが挙げられる。該キャリアの核体粒子としては、通常の鉄粉、フェライト、マグネタイト造型物などが挙げられ、その体積平均粒径は、 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の範囲である。

また、上記樹脂被覆キャリアの被覆樹脂としては、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の α -メチレン脂肪酸モノカルボン酸類；ジメチルアミノエチルメタクリレート等の含窒素アクリル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン等のビニル系フッ素含有モノマー；などの単独重合体、または2種類以上のモノマーからなる共重合体、さらに、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等を含むシリコン樹脂類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリ

エステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、1 種単独で用いてもよいし、あるいは2 種以上併用してもよい。被覆樹脂の被覆量としては、前記核体粒子 1 0 0 質量部に対して 0. 1 ~ 1 0 質量部程度の範囲が好ましく、0. 5 ~ 3. 0 質量部の範囲がより好ましい。

【0 1 5 4】

キャリアの製造には、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサーなどを使用することができ、前記被覆樹脂の量によっては、加熱型流動転動床、加熱型キルンなどを使用することができる。

【0 1 5 5】

静電荷像現像剤における前記本発明の静電潜像現像用トナーとキャリアとの混合比としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0 1 5 6】

次に、本発明は、静電潜像担持体表面に形成されたトナー画像を転写体表面に転写する転写工程を有するが、上記転写体は、表面のビッカース硬度が 5 H V 0. 3 0 ~ 1 0 0 0 H V 0. 3 0 の範囲である転写ベルトであることが好ましい。

【0 1 5 7】

すなわち、転写工程におけるトナーの中間転写体（転写体）表面への付着により生じる、中間転写体表面の摩耗及び／または傷を、中間転写体表面のビッカース硬度、トナーの形状、及び 1 6 0 ℃におけるトナーの貯蔵弾性率を制御することにより抑制し、転写工程において生じる中間転写体表面の劣化を防止することで、画像に発生するすじ、画像濃度低下、細線再現性低下等の画像障害の少ない画像形成方法を提供することができる。

【0 1 5 8】

一般に、中間転写体を用いる転写工程においては、感光体表面に形成されたトナー画像が中間転写体表面に転写される。上記転写工程では、トナーが中間転写体と接触するとき、前述の感光体とトナーとの接触の場合と同様、中間転写体表面とトナー表面との間に挟まれる形でシリカ、チタニア等の外添剤としての金属酸化物等が存在する。該金属酸化物等は一般に硬度が高く、樹脂で構成される中

間転写体表面に傷をつける。電子写真プロセスのように、繰り返し転写が行われる場合、1回の転写工程で生じる傷は僅かであっても、これが繰り返されることによりこの傷は大きくなり、中間転写体表面が摩耗する。特に、グラフィックアーツ領域では一度に現像されるトナーの量が多いためこの傾向が著しい。

したがって、前述のように、感光体表面の傷発生を低減するのみでは、中間転写体方式の画像形成方法では、最終的な画像として安定的に高画質なものを得ることができない場合がある。

【0159】

本発明者らは、前記の問題に関し、中間転写体表面のビッカース硬度、及びトナーの形状と160℃における貯蔵弾性率とを制御することにより解決することができることを見出した。

すなわち、表面のビッカース硬度が5HV0.30～1000HV0.30の範囲である転写ベルトを中間転写体として用いた場合、繰り返し転写されるトナーの表面にある外添剤に対し適度に圧力を低減することができ、また、形状係数SF1が110～140の範囲のトナーは、中間転写体表面に接触する際にトナー1個あたりに広い面積で接触することができるため、前述のように中間転写体とトナーとの間に挟まれる外添剤等の金属酸化物1個あたりにかかる圧力を低減することができる。また、トナーの160℃における貯蔵弾性率を80～620Paの範囲とすることによって、中間転写体表面とトナーが接触するときに、間に挟まれる外添剤等の金属酸化物はトナーの内部に埋め込まれるため中間転写体表面を傷つけにくく、中間転写体表面に金属酸化物が残留しないため、転写後のクリーニング工程でも金属酸化物による傷を生じず、前述のような中間転写体の性能低下を抑制することができる。

【0160】

—転写ベルト（転写体）—

本発明に用いられる転写ベルトについて説明する。該転写ベルトは、表面のビッカース硬度が5HV0.30～1000HV0.30の範囲のものであれば特に制限はない。

【0161】

本発明における中間転写体表面のビッカース硬度は、中間転写体である転写ベルトの特性にある程度依存する。無端ベルトとして変形しやすい樹脂を用いた場合、中間転写体の循環により大きな駆動変形を受ける。その結果、被記録体表面に転写されたトナー画像に歪みが生じ易くなる。同時に、トナー表面の外添剤により中間転写体表面の摩耗、傷の発生が起きやすくなる。また、前記無端ベルトに変形しにくい樹脂を用いた場合、転写時における単位面積当たりのトナー量の差によって転写むらが生じ易い。具体的には、よりトナー量の少ない部分ほど、感光体と中間転写体間、及び／または、中間転写体と被記録体間の距離が長くなるため転写が困難となり、この部分の濃度は低下する。特にグラフィックアーツ領域においては、トナー量が多くこの傾向はより顕著になる。

【0162】

このような理由から、適度に変形を受ける樹脂が中間転写体として採用され、該樹脂の表面に必要なビッカース硬度としては、 $5\text{HV}0.30 \sim 1000\text{HV}0.30$ の範囲が好ましく、 $10\text{HV}0.30 \sim 900\text{HV}0.30$ の範囲がより好ましく、 $50\text{HV}0.30 \sim 700\text{HV}0.30$ の範囲が本発明の効果を得るためにはさらに好ましい。

【0163】

ビッカース硬度が $5\text{HV}0.30$ 未満である場合、外添剤による摩耗、傷が生じ易く、 $1000\text{HV}0.30$ を超える場合転写むらが生じ易い。

なお、上記ビッカース硬度の測定は、JIS-Z2244による方法を用いて行うことができ、例えば、上記 $5\text{HV}0.30$ は、 0.30N の荷重で試験を行ったときのビッカース硬度が5であることを示す。

【0164】

本発明における中間転写体の材料の具体例としては、ポリカーボネート、ポリアルキレンフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、およびこれらのブレンド系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリカーボネート、熱硬化性ポリイミドが機械的強度に優れ好ましく用いられる。

【0165】

本発明における中間転写体としては、単層構造でも良いが、2層以上の多層構

造でも良い。多層構造の場合、例えば、従来前述のように駆動変形を受けやすく、そのためトナー画像の歪みが生じ易い樹脂ベルトに対して、外層及び／または内層を形成することにより、駆動変形を抑制しやすくするだけでなく、主に外層にビッカース硬度の高い樹脂を形成させることで、中間転写体表面の摩耗、傷等の発生を制御し、前述のような中間転写体の性能低下を抑制しやすくすることができ、同時に材料の選択幅を拡大することができる。

【0166】

本発明における中間転写体には、無機フィラーを添加しても良い。無機フィラーを前記樹脂中に分散させた場合、分散径にもよるが、一般的には樹脂は駆動変形を受けにくくなる傾向があるため、前述のように中間転写体表面の摩耗、傷等の発生を制御し、前述のような中間転写体の性能低下を抑制しやすくすることができ、同時に材料の選択幅を拡大することができる。

【0167】

前記無機フィラーの具体例としては、例えばカーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、活性炭、木炭等のカーボン系フィラー類；アルミニウム、銀、銅、鉄、ニッケル、亜鉛、ステンレス等の粉末状、フレーク状、繊維状等の金属系フィラー類；酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化銅、酸化チタニウム、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素、アンチモンドープ酸化錫、錫ドープ酸化インジウム、酸化錫被覆酸化チタニウム等の金属酸化物系フィラー類；二硫化モリブデン等の金属硫化物系フィラー類；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、タルク、ハイドロタルサイト、カオリナイト、クレー、ゼオライト、モンモリロナイト、ベントナイト、ウォラストナイト、珪藻土、チタン酸カリウム、ボロン繊維、ガラス繊維、カラスビーズ、ガラスバルーン、窒化ホウ素等が挙げられる。

【0168】

これらのうち、好ましくはカーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、活性炭、木炭等のカーボン系フィラー類；アルミニウム、銀、銅、鉄、ニッケル、亜鉛、ステンレス等の粉末状、フレーク状、繊維状等の金属系フィラー

類；酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化銅、酸化チタニウム、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素、アンチモンドープ酸化錫、錫ドープ酸化インジウム、酸化錫被覆酸化チタニウム等の金属酸化物系フィラー類；であって、より好ましくはカーボンブラック、酸化アルミニウム、酸化チタニウム、酸化珪素が、樹脂の駆動変形に対し効果が大きく好適である。

【0169】

また、これらの無機フィラーは1種単独で用いても良く、また複数種を併用して用いても良い。複数種を併用する場合、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、パルプ等の有機フィラーを用いても良い。

【0170】

本発明における中間転写体は、表面にフッ素原子を含有する官能基を持つ化合物を有するとさらに良い。フッ素原子が表面に存在することにより表面エネルギーが低下するため、転写されずに転写ベルト表面に残留したトナーなどの異物の付着力を低下させることができる。そのため、転写ベルト表面の残留物を減らすことが可能となり、摩耗、傷等の発生を抑制することができる。

【0171】

前記フッ素原子を含有する官能基の具体例としては、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、モノフルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基であって、これらは転写ベルト表面に単独種で存在しても、複数種で存在しても良い。

【0172】

これらの官能基を有する化合物の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリ弗化ビニル等の単体重合体類；エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンー弗化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などの共重合体類；弗化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、弗化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、弗化ビニリデンーヘキサフルオロ

プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体等のゴムなどが挙げられる。

【0173】

これらのうち、ポリ弗化ビニリデン、ポリ弗化ビニル、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-弗化ビニリデン共重合体などが、中間転写体表面の表面エネルギーの低下効果と密着性との観点から好ましい。

【0174】

本発明における中間転写体は、表面にシリコン系材料を含有させるとさらに良い。シリコン系材料は、樹脂であっても塗装性にすぐれ、またある程度の硬度を保つことができ、同時に表面エネルギーを低下させることができる。そのために、外添剤等の硬度の高い微粒子に対して、ある程度の耐摩耗性を増加させることができる。また、中間転写体表面への異物の付着を抑制することが可能となるため、耐摩耗性向上、傷発生を抑制できる。

【0175】

前記シリコン系材料の具体例としては、ジメチルシリコン、ジフェニルシリコン、メチルフェニルシリコンのうち、少なくとも1種以上を含む化合物が好ましく挙げられる。これらの材料は、樹脂として用いることが好適であるが、シリコンオイルとして塗布しても良い。また、これらのシリコン系材料を併用して用いても良い。さらに、これらのシリコン系材料をエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ロジン等で変性した変性シリコンを用いても良い。

【0176】

本発明においては、前述のように、結着樹脂としてビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる樹脂を含有すると共に、その表面に1種または2種以上の金属酸化物粒子及び／または金属窒化物粒子を有し、かつ形状係数 $SF1$ が $110 \sim 140$ の範囲であり、更に前記静電潜像現像用トナーの 160°C における貯蔵弾性率($G' (160)$)が一定の範囲であるトナーが使用されるため、このような転写ベルトを用いた転写工程においても、既述の感光体に対する場合の効果と同様に、外添剤による転写ベルト表面の摩耗、傷がさらに生じ難

くなる。

【0 1 7 7】

なお、本発明において前記転写ベルトを用いる場合には、前記トナーに用いられる金属酸化物及び／または金属窒化物のトナーに対する添加量は、0. 1 ～ 1 0 質量%の範囲で好ましく用いられる。より具体的には0. 2 ～ 8 質量%の範囲、より好ましくは0. 5 ～ 6 質量%の範囲が良い。

【0 1 7 8】

添加量が0. 1 質量%未満の場合、添加する金属酸化物の効果が得られにくく、トナーの粉体流動性が悪化するため、例えば現像器内でブロッキング等の問題を生じてしまう。また、1 0 質量%を超える場合、遊離する外添剤が増加するため、転写ベルト表面の摩耗、傷の発生がより生じ易くなるため好ましくない。

【0 1 7 9】

また、本発明において前記転写ベルトを用いる場合には、前記金属酸化物及び／または金属窒化物のうち、0. 0 3 μm 以下の粒子の全添加量に対する割合により、本発明の効果である中間転写体とトナー衝突時の埋め込み以外にも現像性等の諸特性が変化する。一般に小粒径の前記金属酸化物等が多い場合、トナーの粉体流動性が向上するものの、転写時の中間転写体表面への摩耗、傷が発生しやすくなる。反対に前記小粒径の金属酸化物等が少ない場合、転写性が向上するものの、トナーの流動性が悪化する。

【0 1 8 0】

前記金属酸化物等のうち、0. 0 3 μm 以下の粒子の全添加量に対する割合は1 ～ 8 0 質量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは5 ～ 6 5 質量%の範囲、さらに好ましくは1 0 ～ 5 0 質量%の範囲がトナー特性の均衡を得ることができる点で優れている。

【0 1 8 1】

上記割合が1 質量%未満の場合、トナーの流動性が悪化するため、例えば現像器内でブロッキング等の問題を生じ、また、8 0 質量%を超える場合、中間転写体表面の摩耗、傷の発生がしやすくなるため好ましくない。

【0 1 8 2】

次に、本発明の画像形成方法の各工程について説明する。

本発明における静電潜像を形成する工程とは、レーザー光学系やLEDアレイなど露光手段で、表面が一様に帯電された静電潜像担持体に露光し、静電潜像を形成する工程である。本発明の画像形成方法は、露光方式においてなんら特別の制限を受けるものではない。

【0183】

本発明におけるトナー画像を形成する工程とは、静電潜像担持体表面に、少なくともトナーを含む現像剤層を表面に形成させた現像剤担持体を接触若しくは近接させて、前記静電潜像担持体表面の静電潜像にトナーの粒子を付着させ、静電潜像担持体表面にトナー画像を形成する工程である。現像方式は、既知の方式を用いて行うことができるが、本発明に用いられる二成分現像剤による現像方式としては、カスケード方式、磁気ブラシ方式などがある。本発明の画像形成方法は、現像方式に関し、特に制限を受けるものではない。

【0184】

本発明における転写する工程とは、静電潜像担持体表面に形成されたトナー画像を、被転写体に転写して転写画像を形成する工程である。フルカラー画像形成の場合は、中間転写体（転写体）としての中間転写ドラムまたは転写ベルトに各色トナーを1次転写したのち、紙等の被記録体に2次転写するのが好ましい。また、用紙汎用性、高画質の観点から、各色のカラートナー画像を中間転写体上に一旦転写した後、該各色のカラートナー画像を一度に被記録体に転写することが好ましい。

【0185】

感光体からのトナー画像を紙あるいは中間転写体に転写する転写装置としては、コロトロンが利用できる。コロトロンは用紙を均一に帯電する手段としては有効であるが、被記録体である用紙に所定の電荷を与えるために、数kVという高圧を印加しなければならない、高圧電源を必要とする。また、コロナ放電によってオゾンが発生するため、ゴム部品や感光体の劣化を引き起こすので、弾性材料からなる導電性の転写ロールを静電潜像担持体に圧接して、用紙にトナー画像を転写する接触転写方式を用いることが好ましい。

本発明の画像形成方法においては、前記のように転写体として転写ベルトを用いることが好ましいが、転写装置に関し、特に制限を受けるものではない。

【0186】

本発明における熱定着する工程とは、被記録体表面に転写されたトナー画像を定着装置にて定着する工程である。定着装置としては、ヒートロールを用いる加熱定着装置が好ましく用いられる。加熱定着装置としては、例えば、円筒状芯金の内部に加熱用のヒータランプを備え、その外周面に耐熱性樹脂被膜層あるいは耐熱性ゴム被膜層により、いわゆる離型層を形成した定着ローラと、この定着ローラに対し圧接して配置され、円筒状芯金の外周面あるいはベルト状基材表面に耐熱弾性体層を形成した加圧ローラあるいは加圧ベルトと、で構成される。未定着トナー画像の定着プロセスは、定着ローラと加圧ローラあるいは加圧ベルトとの間に未定着トナー画像が形成された被記録体を挿通させて、トナー中の結着樹脂、添加剤等の熱溶融による定着を行う。

本発明の画像形成方法においては、定着方式については特に制限を受けるものではない。

【0187】

本発明の画像形成方法に好ましく用いられる画像形成装置の1例を、図1に示す。

この装置は、感光体ドラム1の周囲に、矢印Aで示した回転方向に沿って順次、帯電器2、レーザー光等の画像書き込み手段3、現像装置4、一次転写器5、クリーニング装置6などを配置し、現像装置4の現像器4a～4dに、黒、イエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーが収容されている。感光体ドラム1に当接し、感光体ドラム1と一次転写器5との間を矢印Bの方向に走行する転写ベルト7は、テンションロール8a、8b、8c、およびバックアップロール9に張架されている。バックアップロール9およびテンションロール8aには、それぞれ対向する位置に、バイアスロール10およびベルトクリーナー11が配置されている。

【0188】

図1において、一次転写器5が転写ベルト7を介して感光体ドラム1を押圧す

る部位が一次転写部となり、バイアスロール10がバックアップロール9を押圧する部位が二次転写部となる。そして、給紙トレイ13から矢印Cの方向で二次転写部に供給された転写紙Pには、転写ベルト7からトナー画像が転写され、定着器14に送られて定着される。

【0189】

上記画像形成装置において、静電潜像現像剤として前記本発明に用いられる現像剤を用いることにより、トナー内部及び／または表面に存在する外添剤を代表とする金属酸化物粒子等による帯電、現像、転写、クリーニングの各工程における感光体表面の摩耗、酸化を防止し、電位、感度の変化等、感光体性能の低下を低減でき、また、転写ベルト表面の摩耗、傷を防止し、転写むら、画像濃度低下、すじ等の、転写性能の低下を低減できるため、高画質の画像を安定して形成することができる。

【0190】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

なお、以下において、「部」は質量部を意味する。

【0191】

<各種特性の測定方法>

まず、以下の実施例、比較例で使用するトナー及び現像剤の測定方法、評価方法について説明する。

トナーの平均粒径は、コールターカウンター（ベックマンコールター社製：TA2型）を用いて測定した。また、樹脂粒子およびトナー粒子における樹脂のガラス転移点は、示差走査熱量計（島津製作所社製：DSC-50）を用い、昇温速度3℃/分の条件下で測定した。

【0192】

また、乳化重合凝集法における樹脂粒子、着色剤粒子、および離型剤粒子の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（堀場製作所社製：LA-700）を用いて測定した。また、樹脂粒子およびトナー粒子における樹脂の分子量およ

び分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー社製：HLC-8120GPC）を用いて測定した。

【0193】

トナーの形状係数 $SF1$ は $(\text{トナーの最大長})^2 / (\text{トナーの投影面積}) \times (\pi/4) \times 100$ の平均値で示され、次の方法で算出した。まず、スライドガラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像を、ビデオカメラを通じて画像解析装置に取り込み、50個以上のトナーについて各トナーの $(\text{最大長})^2 / \text{投影面積} (ML^2/A)$ を求め、それらの平均値を計算した。前記画像解析装置としては、ルーゼックス画像解析装置（ルーゼックス社製）を用いた。

【0194】

また、貯蔵弾性率 (G') の測定は、粘弾性測定装置（レオメトリックサイエンティフィックFE社製：ARES）を用いて行った。まず、静電潜像現像用トナーを錠剤に成形し、直径20mmの平行プレートにセットしノーマルフォースを0とした後に、 6.28 rad/sec の振動周波数で振動を与えた。測定温度は100℃から190℃まで行ない、この時のひずみは1%とした。測定時間インターバルは120秒、測定開始後の昇温速度は1℃/分で測定し、160℃における貯蔵弾性率を G' (160) として採用した。

【0195】

<感光体の作製>

ー感光体(1)の作製ー

- ・X型ー無金属フタロシアニン 1部
- ・塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体（ユニオンカーバイド社製：VMCH） 1部
- ・酢酸n-ブチル（和光純薬社製） 40部

【0196】

上記各成分を混合し、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミルで2時間分散処理し、得られた分散液を、アルミニウムパイプ（直径：84mm、長さ：340mm）表面に浸漬塗布し、100℃で10分間乾燥して、膜厚が0.5μmの電荷発生層を形成した。

【0197】

次に、例示化合物 1-14 を 1 部、およびポリ（4、4-シクロヘキシリデンジフェニレンカーボネート）樹脂 1 部を、モノクロロベンゼン 6 部に溶解した溶液を、上記電荷発生層を形成したアルミニウムパイプに浸漬塗布し、その後 135℃で 1 時間乾燥して、膜厚 20 μm の電荷輸送層を形成し、感光体（1）を作製した。

【0198】

－感光体（2）の作製－

感光体（1）の作製において、電荷輸送物質として、例示化合物 1-14 の代わりに例示化合物 3-3 を用いた以外は感光体（1）の作製と同様にして感光体（2）を作製した。

【0199】

－感光体（3）の作製－

感光体（1）の作製において、電荷輸送物質として、例示化合物 1-14 の代わりに例示化合物 5-1 を用いた以外は感光体（1）の作製と同様にして感光体（3）を作製した。

【0200】

<転写ベルトの作製>

－転写ベルト（1）の作製－

- ・耐熱皮膜用ポリイミドワニス（宇部興産社製：Uワニス） 85 部
- ・カーボンブラック（コロニヤンカーボン社製：レーベン 1020） 15 部

【0201】

上記成分を公知の方法により加熱混合したのち、遠心成形法により無端ベルト状に成形した（厚さ：400 μm 、幅：310 mm）。その後、メチルシリコーン系樹脂塗料（東芝シリコーン社製：TSR1510）20 部とトルエン（和光純薬社製）80 部とを混合した混合物を、前記無端ベルトの片面に公知の方法により塗布し、120℃で 2 時間放置してシリコーン樹脂層を形成した。さらに、フッ素樹脂塗料（ダイキン工業社製：タフコートエナメル）2 部を、前記無端ベルトのシリコーン樹脂層表面に公知の方法により塗布し、120℃でさらに 1 時

間放置してフッ素樹脂層を形成し転写ベルト（１）を得た。

【 0 2 0 2 】

転写ベルト（１）の表面のビッカース硬度は 2 8 0 H V 0 . 3 0 であった。また、この転写ベルトの断面を観察したところ、カーボンブラックを含有したポリイミドワニス層、シリコーン樹脂層、フッ素樹脂層の 3 層に分かれていることが確認され、該シリコーン樹脂層の膜厚は 5 ～ 8 μ m、フッ素樹脂層の膜厚は約 2 0 μ m であった。

【 0 2 0 3 】

－転写ベルト（２）の作製－

転写ベルト（１）の作製において、ポリイミドワニスを 8 0 部、カーボンブラックを 2 0 部とし、フッ素樹脂塗料塗装後の放置を 1 5 0 $^{\circ}$ C、2 時間にした以外は転写ベルト（１）の作製と同様にして、転写ベルト（２）を作製した。

【 0 2 0 4 】

転写ベルト（２）の表面のビッカース硬度は 1 1 H V 0 . 3 0 であった。また、この転写ベルトの断面を観察したところ、カーボンブラックを含有したポリイミドワニス層、シリコーン樹脂層、フッ素樹脂層の 3 層に分かれていることが確認され、該シリコーン樹脂層の膜厚は 5 ～ 8 μ m、フッ素樹脂層の膜厚は約 2 0 μ m であった。

【 0 2 0 5 】

－転写ベルト（３）の作製－

転写ベルト（１）の作製において、ポリイミドワニスを 9 5 部、カーボンブラックを 5 部とし、シリコーン樹脂塗料塗装工程を省略し、フッ素樹脂塗料塗装後の放置を 8 0 $^{\circ}$ C、1 時間にした以外は転写ベルト（１）の作製と同様にして、転写ベルト（３）を作製した。

【 0 2 0 6 】

転写ベルト（３）の表面のビッカース硬度は 9 1 0 H V 0 . 3 0 であった。また、この転写ベルトの断面を観察したところ、カーボンブラックを含有したポリイミドワニス層、フッ素樹脂層の 2 層に分かれていることが確認され、フッ素樹脂層の膜厚は約 2 0 μ m であった。

【0 2 0 7】

－転写ベルト（４）の作製－

- ・耐熱皮膜用ポリイミドワニス（宇部興産社製：Uワニス） 85部
- ・カーボンブラック（コロニヤンカーボン社製：レーベン1020） 15部
- ・メチルシリコーン系樹脂塗料（東芝シリコーン社製：TSR1510） 10部
- ・フッ素樹脂塗料（ダイキン工業社製：タフコートエナメル） 1部

【0 2 0 8】

上記各成分を、転写ベルト（１）の作製と同様に加熱混合したのち、遠心成形法により無端ベルト状に成形し（厚さ：450 μ m、幅：310mm）、転写ベルト（４）を得た。

【0 2 0 9】

転写ベルト（４）の表面のビッカース硬度は330HV0.30であった。また、この転写ベルトの断面を観察したところ、単層より形成されていることが確認された。

【0 2 1 0】

－転写ベルト（５）の作製－

転写ベルト（１）の作製において、ポリイミドワニスを100部とし、カーボンブラックを抜き、フッ素樹脂塗料塗装後の放置を150℃、2時間にした以外は転写ベルト（１）の作製と同様にして、転写ベルト（５）を作製した。

【0 2 1 1】

転写ベルト（５）の表面のビッカース硬度は610HV0.30であった。また、この転写ベルトの断面を観察したところ、ポリイミドワニス層、シリコーン樹脂層、フッ素樹脂層の3層に分かれていることが確認され、該シリコーン樹脂層の膜厚は約7 μ m、フッ素樹脂層の膜厚は約20 μ mであった。

【0 2 1 2】

－転写ベルト（６）の作製－

転写ベルト（１）の作製において、フッ素樹脂塗料塗装工程を省略した以外は転写ベルト（１）の作製と同様にして、転写ベルト（６）を作製した。

【0 2 1 3】

転写ベルト (6) の表面のビッカース硬度は 500HV0.30 であった。また、この転写ベルトの断面を観察したところ、ポリイミドワニス層、シリコーン樹脂層の 2 層に分かれていることが確認され、該シリコーン樹脂層の膜厚は約 6 μm であった。

【0214】

—転写ベルト (7) の作製—

転写ベルト (1) の作製において、シリコーン樹脂塗料塗装工程を省略し、フッ素樹脂塗装後の放置温度を 180℃、2 時間にした以外は転写ベルト (1) の作製と同様にして、転写ベルト (7) を作製した。

【0215】

転写ベルト (7) の表面のビッカース硬度は 140HV0.30 であった。また、この転写ベルトの断面を観察したところ、ポリイミドワニス層、フッ素樹脂層の 2 層に分かれていることが確認され、フッ素樹脂層の膜厚は約 25 μm であった。

【0216】

—転写ベルト (8) の作製—

転写ベルト (1) の作製において、無端ベルト成形時にシランカップリング剤 (信越化学社製: SH6040) 4 部を添加し、フッ素樹脂塗装後の放置温度を 180℃、2 時間にした以外は転写ベルト (1) の作製と同様にして、転写ベルト (8) を作製した。

【0217】

転写ベルト (8) の表面のビッカース硬度は 2HV0.30 であった。また、この転写ベルトの断面を観察したところ、ポリイミドワニス層、シリコーン樹脂層、フッ素樹脂層、の 3 層に分かれていることが確認され、該シリコーン樹脂層の膜厚は約 9 μm 、該フッ素樹脂層の膜厚は約 30 μm であった。

【0218】

—転写ベルト (9) の作製—

転写ベルト (1) の作製において、無端ベルト成形時にポリイミドワニス 85 部の代わりに、ポリイミドワニス 70 部及びアクリル系樹脂 (三菱レイヨン社製

：BR-108) 15部とし、フッ素樹脂塗装後の放置温度を80℃、2時間にした以外は転写ベルト(1)の作製と同様にして、転写ベルト(9)を作製した。

【0219】

転写ベルト(9)の表面のビッカース硬度は1170HV0.30であった。また、この転写ベルトの断面を観察したところ、ポリイミドワニス／アクリル樹脂層、シリコーン樹脂層、フッ素樹脂層、の3層に分かれていることが確認され、該シリコーン樹脂層の膜厚は約7μm、該フッ素樹脂層の膜厚は約20μmであった。

【0220】

＜トナーの作製＞

(各分散液の調製)

－樹脂粒子分散液(1)の調製－

- ・スチレン 308部
- ・アクリル酸n-ブチル 89部
- ・アクリル酸2-エチルヘキシル 3部
- ・アクリル酸 10部
- ・t-ブチルメルカプタン 10部
- ・ジビニルベンゼン 3部

【0221】

上記各成分(いずれも和光純薬(株)製)を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤(三洋化成(株)製：ノニポール8.5)4部及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製：ネオゲンRK)8部をイオン交換水580部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化した。10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム(和光純薬(株)製)4部を溶解したイオン交換水50部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、7時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液(1)を調製した。

【0222】

次いで、この樹脂粒子分散液（１）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 1 9 8 n m、ガラス転移点が 5 2 ℃、重量平均分子量が 2 7, 0 0 0 であった。

【 0 2 2 3 】

－樹脂粒子分散液（２）の調製－

- ・ スチレン 3 0 8 部
- ・ アクリル酸 n - ブチル 8 5 部
- ・ メタクリル酸シクロヘキシル 7 部
- ・ アクリル酸 1 0 部
- ・ t - ブチルメルカプタン 1 0 部
- ・ アジピン酸ジビニル 2 部

【 0 2 2 4 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8 . 5）4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K）8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化した。1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製）6 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（２）を調製した。

【 0 2 2 5 】

次いで、この樹脂粒子分散液（２）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 1 9 0 n m、ガラス転移点が 5 1 ℃、重量平均分子量が 2 2, 0 0 0 であった。

【 0 2 2 6 】

－樹脂粒子分散液（３）の調製－

- ・ スチレン 3 0 8 部
- ・ アクリル酸 n - ブチル 8 0 部
- ・ メタクリル酸メチル 1 2 部

- ・ アクリル酸 1 0 部
- ・ t - ドデシルメルカプタン 1 0 部
- ・ アジピン酸ジビニル 2 部

【 0 2 2 7 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8 . 5） 4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化した。1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製） 6 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（3）を調製した。

【 0 2 2 8 】

次いで、この樹脂粒子分散液（3）の一部を 8 0 ℃のオーブン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 1 0 n m、ガラス転移点が 5 4 ℃、重量平均分子量が 3 3 , 0 0 0 であった。

【 0 2 2 9 】

—樹脂粒子分散液（4）の調製—

- ・ スチレン 3 6 0 部
- ・ アクリル酸 n - ブチル 4 0 部
- ・ アクリル酸 1 0 部
- ・ t - ドデシルメルカプタン 5 部
- ・ ジビニルベンゼン 4 部

【 0 2 3 0 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8 . 5） 4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製） 5 部を溶解したイオン交換水 5

0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し 7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（4）を調製した。

【0 2 3 1】

次いで、この樹脂粒子分散液（4）の一部を 8 0 ℃のオーブン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 0 1 n m、ガラス転移点が 5 8 ℃、重量平均分子量が 4 4, 0 0 0 であった。

【0 2 3 2】

－樹脂粒子分散液（5）の調製－

- ・ スチレン 3 0 0 部
- ・ アクリル酸 n - ブチル 4 0 部
- ・ メタクリル酸ラウリル 6 0 部
- ・ アクリル酸 1 0 部
- ・ t - ドデシルメルカプタン 5 部

【0 2 3 3】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8. 5）4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K）8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化した。1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製）1 0 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し 7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（5）を調製した。

【0 2 3 4】

次いで、この樹脂粒子分散液（5）の一部を 8 0 ℃のオーブン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 1 5 n m、ガラス転移点が 4 6 ℃、重量平均分子量が 2 2, 0 0 0 であった。

【0 2 3 5】

－樹脂粒子分散液（6）の調製－

- ・ スチレン 3 0 8 部
- ・ アクリル酸 n - ブチル 8 7 部
- ・ アクリル酸 2 - エチルヘキシル 5 部
- ・ アクリル酸 1 0 部
- ・ t - ドデシルメルカプタン 1 0 部
- ・ アジピン酸ジビニル 3 部

【 0 2 3 6 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8.5）4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K）8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化した。1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製）4 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し 7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（6）を調製した。

【 0 2 3 7 】

次いで、この樹脂粒子分散液（6）の一部を 8 0 ℃のオーブン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 1 8 8 nm、ガラス転移点が 5 2 ℃、重量平均分子量が 2 9, 0 0 0 であった。

【 0 2 3 8 】

－樹脂粒子分散液（7）の調製－

- ・ スチレン 3 0 8 部
- ・ アクリル酸 n - ブチル 8 5 部
- ・ アクリル酸シクロヘキシル 3 部
- ・ アクリル酸 7 部
- ・ t - ドデシルメルカプタン 6 部
- ・ アジピン酸ジビニル 3 部

【 0 2 3 9 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオ

ン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8.5）4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K）8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化した。1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製）6 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し 7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（7）を調製した。

【0 2 4 0】

次いで、この樹脂粒子分散液（7）の一部を 8 0 ℃のオーブン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 1 9 8 nm、ガラス転移点が 5 1 ℃、重量平均分子量が 3 6 0 0 0 であった。

【0 2 4 1】

ー樹脂粒子分散液（8）の調製ー

- ・スチレン 3 0 8 部
- ・アクリル酸 n - ブチル 8 0 部
- ・アクリル酸ラウリル 1 2 部
- ・アクリル酸 6 部
- ・t - ドデシルメルカプタン 1 0 部
- ・アジピン酸ジビニル 2 部

【0 2 4 2】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8.5）4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K）8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化した。1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸ナトリウム（和光純薬（株）製）8 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（8）を調製した。

【0 2 4 3】

次いで、この樹脂粒子分散液（８）の一部を 8 0℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 0 0 nm、ガラス転移点が 5 1℃、重量平均分子量が 2 2 0 0 0 であった。

【 0 2 4 4 】

—樹脂粒子分散液（９）の調製—

- ・ スチレン 3 0 8 部
- ・ アクリル酸 n - ブチル 8 0 部
- ・ t - ドデシルメルカプタン 1 0 部
- ・ ジビニルベンゼン 5 部

【 0 2 4 5 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8 . 5） 4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化した。1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製） 5 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（９）を調製した。

【 0 2 4 6 】

次いで、この樹脂粒子分散液（９）の一部を 8 0℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 2 1 nm、ガラス転移点が 5 2℃、重量平均分子量が 3 0 , 0 0 0 であった。

【 0 2 4 7 】

—樹脂粒子分散液（1 0）の調製—

- ・ スチレン 3 0 0 部
- ・ アクリル酸 n - ブチル 7 0 部
- ・ アクリル酸ヘキシル 1 0 部
- ・ アクリル酸 1 0 部
- ・ t - ドデシルメルカプタン 2 部

【 0 2 4 8 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8.5） 4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化した。1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製） 5 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（1 0）を調製した。

【 0 2 4 9 】

次いで、この樹脂粒子分散液（1 0）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 2 6 nm、ガラス転移点が 5 6 ℃、重量平均分子量が 5 1, 0 0 0 であった。

【 0 2 5 0 】

—樹脂粒子分散液（1 1）の調製—

- ・ スチレン 3 0 0 部
- ・ アクリル酸 n - ブチル 5 0 部
- ・ アクリル酸ステアリル 3 0 部
- ・ アクリル酸 6 部
- ・ t - ドデシルメルカプタン 5 部

【 0 2 5 1 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8.5） 4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化した。1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸ナトリウム（和光純薬（株）製） 1 2 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（1 1）を調製し

た。

【0 2 5 2】

次いで、この樹脂粒子分散液（1 1）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 1 2 nm、ガラス転移点が 5 0 ℃、重量平均分子量が 1 8, 0 0 0 であった。

【0 2 5 3】

－着色剤分散液（1）の調製－

- ・フタロシアニン顔料（大日精化（株）製：P V F A S T B L U E）1 0 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 2. 0 部
- ・イオン交換水 2 5 0 部

【0 2 5 4】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散し、着色剤（フタロシアニン顔料）を分散させてなる着色剤分散液（1）を調製した。

【0 2 5 5】

－着色剤分散液（2）の調製－

- ・マゼンタ顔料（大日精化（株）製：P R 1 2 2） 8 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 1. 5 部
- ・イオン交換水 2 0 0 部

【0 2 5 6】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散し、着色剤（マゼンタ顔料）を分散させてなる着色剤分散液（2）を調製した。

【0 2 5 7】

－着色剤分散液（3）の調製－

- ・イエロー顔料（クラリアントジャパン社製：P Y 1 8 0） 6 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 2. 0 部
- ・イオン交換水 2 5 0 部

【0 2 5 8】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックスT 5 0）を用いて分散し、着色剤（イエロー顔料）を分散させてなる着色剤分散液（3）を調製した。

【 0 2 5 9 】

－着色剤分散液（4）の調製－

- ・カーボンブラック（キャボット社製：リーガル 3 3 0） 5 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 1 . 0 部
- ・イオン交換水 1 5 0 部

【 0 2 6 0 】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックスT 5 0）を用いて分散し、着色剤（カーボンブラック）を分散させてなる着色剤分散液（4）を調製した。

【 0 2 6 1 】

－離型剤分散液（1）の調製－

- ・ポリエチレンワックス（東洋ペトロライト（株）製：ポリワックス 7 2 5）
8 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 1 . 0 部
- ・イオン交換水 1 2 0 部

【 0 2 6 2 】

以上を混合し、9 5℃に溶解させた後、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックスT 5 0）を用いて分散し、ポリエチレンワックスを分散させてなる離型剤分散液（1）を調製した。

【 0 2 6 3 】

－離型剤分散液（2）の調製－

- ・ステアリン酸ステアリル（理研ビタミン（株）製） 8 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 1 . 0 部
- ・イオン交換水 1 2 0 部

【 0 2 6 4 】

以上を混合し、8 5℃に溶解させた後、ホモジナイザー（I K A社製：ウルト

ラタラックス)を用いて分散し、ポリエチレンワックスを分散させてなる離型剤分散液(2)を調製した。

【0 2 6 5】

—離型剤分散液(3)の調製—

・ポリエチレンワックス(東洋ペトロライト(株)製:ポリワックス500)

80部

・アニオン界面活性剤(第一工業製薬(株)社製:ネオゲンRK) 1.0部

・イオン交換水 120部

【0 2 6 6】

以上を混合し、95℃に溶解させた後、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて分散し、ポリエチレンワックスを分散させてなる離型剤分散液(3)を調製した。

【0 2 6 7】

(静電潜像現像用トナー(1)の作製)

—凝集工程—

・樹脂粒子分散液(1) 238.0部

・着色剤分散液(1) 17.5部

・離型剤粒子分散液(1) 17.5部

・イオン交換水 632.5部

・硫酸アルミニウム(和光純薬(株)製) 1.3部

【0 2 6 8】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて分散させた後、容器内のpHを2.8に調整して、加熱用オイルバス中で49℃まで攪拌しながら加熱した。49℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.0 μ mである凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液(1)を緩やかに59.0部追加し、さらに49℃で60分間、pHを2.8に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.6 μ mである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 2 6 9】

－融合工程－

この凝集粒子分散液のpHは2.9であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を0.5質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pHを7.0に調整した後、攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、5時間保持した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（1）を得た。

【0 2 7 0】

得られたトナーの体積平均粒径は5.7 μ m、重量平均分子量Mwは27,000、形状係数SF1は122であった。また、160℃における貯蔵弾性率（G'（160））は340Paであった。

【0 2 7 1】

得られたトナー粒子（1）100部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μ m）2部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：RX50、平均粒径：0.040 μ m）10部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー（1）を得た。

【0 2 7 2】

（静電潜像現像用トナー（2）の作製）

－凝集工程－

- ・樹脂粒子分散液（1） 234.5部
- ・着色剤分散液（2） 21.0部
- ・離型剤粒子分散液（1） 17.5部
- ・イオン交換水 632.5部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1.5部

【0 2 7 3】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散させた後、容器内のpHを2.8に

調整して、加熱用オイルバス中で 4 9℃まで攪拌しながら加熱した。4 9℃で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 1 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（1）を緩やかに 5 9. 0 部追加し、さらに 4 9℃で 6 0 分間、p H を 2. 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 7 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 2 7 4】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の p H は 2. 9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0. 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7. 0 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（2）を得た。

【0 2 7 5】

得られたトナー粒子（2）の体積平均粒径は 5. 8 μ m、Mw は 2 7, 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 2 6 であった。また、1 6 0℃における貯蔵弾性率（G'（1 6 0））は 3 2 0 P a であった。

このトナー粒子（2）1 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー（1）と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（2）を得た。

【0 2 7 6】

（静電潜像現像用トナー（3）の作製）

—凝集工程—

- ・樹脂粒子分散液（1） 2 3 4. 0 部
- ・着色剤分散液（3） 2 5. 3 部
- ・離型剤粒子分散液（1） 1 7. 5 部
- ・イオン交換水 6 3 0. 0 部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1. 3 部

【0 2 7 7】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 8 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9 °C まで攪拌しながら加熱した。4 9 °C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 0 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（1）を緩やかに 5 9 . 0 部追加し、さらに 4 9 °C で 6 0 分間、p H を 2 . 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 8 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 2 7 8】

－融合工程－

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0 . 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7 . 0 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 °C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（3）を得た。

【0 2 7 9】

得られたトナー粒子（3）の体積平均粒径は 5 . 9 μ m、Mw は 2 7 , 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 2 6 であった。また、1 6 0 °C における貯蔵弾性率（G'（1 6 0））は 3 3 0 P a であった。

このトナー粒子（3）1 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー（1）と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（3）を得た。

【0 2 8 0】

（静電潜像現像用トナー（4）の作製）

－凝集工程－

- ・樹脂粒子分散液（1） 2 3 8 . 0 部
- ・着色剤分散液（4） 1 7 . 5 部
- ・離型剤粒子分散液（1） 1 7 . 5 部
- ・イオン交換水 6 3 0 . 0 部

・ 硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1. 3 部

【0 2 8 1】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2. 8 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9 °C まで攪拌しながら加熱した。4 9 °C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4. 9 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（1）を緩やかに 5 9. 0 部追加し、さらに 4 9 °C で 6 0 分間、p H を 2. 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 6 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 2 8 2】

－融合工程－

この凝集粒子分散液の p H は 2. 9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0. 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7. 0 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 °C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（4）を得た。

【0 2 8 3】

得られたトナー粒子（4）の体積平均粒径は 5. 9 μ m、Mw は 2 7, 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 3 0 であった。また、1 6 0 °C における貯蔵弾性率（G'（1 6 0））は 3 8 0 P a であった。

このトナー粒子（4）1 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー（1）と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（4）を得た。

【0 2 8 4】

（静電潜像現像用トナー（5）の作製）

－凝集工程－

・ 樹脂粒子分散液（2） 2 3 8. 0 部

・ 着色剤分散液（1） 1 7. 5 部

- ・離型剤粒子分散液（１） 1 7 . 5 部
- ・イオン交換水 6 3 0 . 0 部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1 . 3 部

【 0 2 8 5 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 8 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 7℃まで攪拌しながら加熱した。4 7℃で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4 . 9 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（２）を緩やかに 5 1 . 0 部追加し、さらに 4 7℃で 6 0 分間、p H を 2 . 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 8 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 2 8 6 】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0 . 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7 . 3 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（５）を得た。

【 0 2 8 7 】

得られたトナーの体積平均粒径は 6 . 1 μ m、Mw は 2 2 , 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 1 4 であった。また、1 6 0℃における貯蔵弾性率（G'（1 6 0））は 1 0 0 P a であった。

このトナー粒子（５）1 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー（１）と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（５）を得た。

【 0 2 8 8 】

（静電潜像現像用トナー（６）の作製）

—凝集工程—

- ・樹脂粒子分散液 (3) 2 3 8 . 0 部
- ・着色剤分散液 (1) 1 7 . 5 部
- ・離型剤粒子分散液 (1) 1 7 . 5 部
- ・イオン交換水 6 3 0 . 0 部
- ・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製) 1 . 3 部

【 0 2 8 9 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 8 に調整して、加熱用オイルバス中で 5 1 ° C まで攪拌しながら加熱した。5 1 ° C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4 . 8 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (3) を緩やかに 5 0 . 0 部追加し、さらに 5 1 ° C で 6 0 分間、p H を 2 . 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 5 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 2 9 0 】**— 融合工程 —**

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 9 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0 . 5 質量 % に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7 . 3 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 ° C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (6) を得た。

【 0 2 9 1 】

得られたトナー粒子 (6) の体積平均粒径は 6 . 1 μ m、Mw は 3 3 , 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 3 5 であった。また、1 6 0 ° C における貯蔵弾性率 (G' (1 6 0)) は 6 1 0 P a であった。

このトナー粒子 (6) 1 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー (1) と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー (6) を得た。

【 0 2 9 2 】

(静電潜像現像用トナー (7) の作製)

—凝集工程—

- ・樹脂粒子分散液 (1) 2 3 8 . 0 部
- ・着色剤分散液 (1) 1 7 . 5 部
- ・離型剤粒子分散液 (2) 1 7 . 5 部
- ・イオン交換水 6 3 0 . 0 部
- ・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製) 1 . 3 部

【0 2 9 3】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 8 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9 °C まで攪拌しながら加熱した。4 9 °C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 0 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 5 1 . 0 部追加し、さらに 4 9 °C で 6 0 分間、p H を 2 . 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 6 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 2 9 4】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 9 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0 . 5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7 . 0 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 °C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (7) を得た。

【0 2 9 5】

得られたトナー粒子 (7) の体積平均粒径は 6 . 0 μ m、Mw は 2 7 , 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 3 5 であった。また、1 6 0 °C における貯蔵弾性率 (G' (1 6 0)) は 2 4 0 P a であった。

このトナー粒子 (7) 1 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー (1) と同様

の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（7）を得た。

【0 2 9 6】

（静電潜像現像用トナー（8）の作製）

—凝集工程—

- ・樹脂粒子分散液（1） 2 3 8 . 0 部
- ・着色剤分散液（1） 1 7 . 5 部
- ・離型剤粒子分散液（1） 1 7 . 5 部
- ・イオン交換水 6 3 0 . 0 部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1 . 3 部

【0 2 9 7】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 8 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9 °C まで攪拌しながら加熱した。4 9 °C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 1 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（1）を緩やかに 5 1 . 0 部追加し、さらに 4 9 °C で 6 0 分間、p H を 2 . 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 6 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 2 9 8】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0 . 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7 . 5 に調整した後、攪拌を継続しながら 8 5 °C まで加熱し、3 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（8）を得た。

【0 2 9 9】

得られたトナー粒子（8）の体積平均粒径は 5 . 7 μ m、Mw は 2 7 , 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 4 9 であった。また、1 6 0 °C における貯蔵弾性率（G'）

(160)) は 360 Pa であった。

このトナー粒子 (8) 100 部に対して、静電潜像現像用トナー (1) と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー (8) を得た。

【0300】

(静電潜像現像用トナー (9) の作製)

—凝集工程—

- ・樹脂粒子分散液 (1) 238.0 部
- ・着色剤分散液 (1) 17.5 部
- ・離型剤粒子分散液 (1) 17.5 部
- ・イオン交換水 630.0 部
- ・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製) 1.3 部

【0301】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.8 に調整して、加熱用オイルバス中で 49℃ まで攪拌しながら加熱した。49℃ で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.1 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 51.0 部追加し、さらに 49℃ で 60 分間、pH を 2.8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.6 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0302】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の pH は 2.9 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0.5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 5.4 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃ まで加熱し、12 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (9) を得た。

【0303】

得られたトナー粒子（9）の体積平均粒径は $5.7\mu\text{m}$ 、 M_w は27,000、形状係数 $SF1$ は108であった。また、 160°C における貯蔵弾性率（ G' （160））は320Paであった。

このトナー粒子（9）100部に対して、静電潜像現像用トナー（1）と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（9）を得た。

【0304】

（静電潜像現像用トナー（10）の作製）

—凝集工程—

- ・樹脂粒子分散液（4） 238.0部
- ・着色剤分散液（1） 17.5部
- ・離型剤粒子分散液（1） 17.5部
- ・イオン交換水 630.0部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1.3部

【0305】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散させた後、容器内のpHを2.8に調整して、加熱用オイルバス中で 49°C まで攪拌しながら加熱した。 49°C で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.1\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（4）を緩やかに51.0部追加し、さらに 49°C で60分間、pHを2.8に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.6\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0306】

—融合工程—

この凝集粒子分散液のpHは2.9であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を0.5質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pHを6.2に調整した後、攪拌を継続しながら 96°C まで加熱し、5時間保持した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（10）

を得た。

【0307】

得られたトナー粒子（10）の体積平均粒径は $5.8\mu\text{m}$ 、Mwは44,000、形状係数SF1は134であった。また、160℃における貯蔵弾性率（ G' （160））は790Paであった。

このトナー粒子（10）100部に対して、静電潜像現像用トナー（1）と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（10）を得た。

【0308】

（静電潜像現像用トナー（11）の作製）

－凝集工程－

- ・樹脂粒子分散液（5） 238.0部
- ・着色剤分散液（1） 17.5部
- ・離型剤粒子分散液（1） 17.5部
- ・イオン交換水 630.0部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1.3部

【0309】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散させた後、容器内のpHを2.8に調整して、加熱用オイルバス中で48℃まで攪拌しながら加熱した。48℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.3\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（5）を緩やかに51.0部追加し、さらに48℃で60分間、pHを2.8に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.9\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0310】

－融合工程－

この凝集粒子分散液のpHは2.9であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を0.5質量％に希釈した水溶液を緩やかに添加し、pHを7.6に調整した後、攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、5時間保持した。その後、

容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (1 1) を得た。

【0 3 1 1】

得られたトナー粒子 (1 1) の体積平均粒径は $6.2 \mu\text{m}$ 、Mw は 3 3, 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 2 7 であった。また、1 6 0 °C における貯蔵弾性率 (G' (1 6 0)) は 6 5 P a であった。

このトナー粒子 (1 1) 1 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー (1) と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー (1 1) を得た。

【0 3 1 2】

(静電潜像現像用トナー (1 2) の作製)

スチレン-アクリル樹脂 (綜研化学社製、Mw : 3 2, 0 0 0) 4 0 部に、フタロシアニン顔料 (大日精化 (株) 製 : P V F A S T B L U E) 3 0 部とポリエチレンワックス (東洋ペトロライト (株) 製 : ポリワックス 7 2 5) 3 0 部とを加え、加圧型ニーダーにて熔融混練し樹脂混合物 1 を作製した。

【0 3 1 3】

- ・スチレン 1 8 9. 5 部
- ・アクリル酸 n - ブチル 2 8. 0 部
- ・アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル 1 2. 6 部
- ・ t e r t - ラウリルメルカプタン 5. 3 部
- ・ 2, 2' - アゾビス - 2 - メチルバレロニトリル 1. 8 部

(以上和光純薬社製)

- ・樹脂混合物 1 5 0. 0 部

【0 3 1 4】

以上を攪拌し熔融させた後、イオン交換水 6 0 0 部に炭酸カルシウム 3 0 部を分散させた水系媒体中に添加し、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散させ、平均粒径 $7.3 \mu\text{m}$ の油滴が内部に存在していることを確認した。この分散系を、窒素を流しながら 8 0 °C まで加温しそのまま 5 時間放置し懸濁重合粒子を得た。冷却後、1 N 塩酸 (和光純薬社製) を滴下し

pHを2.2に調整し、1時間放置した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子(12)を得た。

【0315】

得られたトナー粒子(12)の体積平均粒径は $7.6\mu\text{m}$ 、Mwは51,000、形状係数SF1は134であった。また、160℃における貯蔵弾性率(G' (160))は480Paであった。

このトナー粒子(12)100部に対して、静電潜像現像用トナー(1)と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー(12)を得た。

【0316】

(静電潜像現像用トナー(13)の作製)

—凝集工程—

- ・樹脂粒子分散液(6) 237.0部
- ・着色剤分散液(1) 17.5部
- ・離型剤粒子分散液(3) 17.5部
- ・イオン交換水 632.5部
- ・硫酸アルミニウム(和光純薬(株)製) 1.0部

【0317】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー(IKA社製：ウルトラタラックスT50)を用いて分散させた後、容器内のpHを2.6に調整して、加熱用オイルバス中で48℃まで攪拌しながら加熱した。48℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $4.9\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液(6)を緩やかに60.0部追加し、さらに50℃で60分間、pHを2.6に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.4\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0318】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の pH は 2. 6 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0. 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 5. 8 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 °C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（1 3）を得た。

【0 3 1 9】

得られたトナー粒子（1 3）の体積平均粒径は 5. 6 μm 、Mw は 2 9, 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 2 6 であった。また、1 6 0 °C における貯蔵弾性率（G'（1 6 0））は 4 1 0 P a であった。

このトナー粒子（1 3）6 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T 8 0 5、平均粒径：0. 0 2 1 μm ）2 部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径：0. 0 4 0 μm ）6 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー（1 3）を得た。このときの外添剤の総量は 1. 3 質量％であり、外添剤全量に対する 0. 0 3 μm 以下の粒子の割合は 0. 2 5 であった。

【0 3 2 0】

（静電潜像現像用トナー（1 4）の作製）

－凝集工程－

- ・樹脂粒子分散液（6）2 3 3. 0 部
- ・着色剤分散液（2）2 1. 0 部
- ・離型剤粒子分散液（3）1 7. 5 部
- ・イオン交換水6 3 2. 5 部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製）1. 1 部

【0 3 2 1】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の pH を 2. 6 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9 °C まで攪拌しながら加熱した。5 0 °C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 0 μm である

凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（6）を緩やかに 5 9 . 5 部追加し、さらに 5 0 ℃で 6 0 分間、p H を 2 . 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 5 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 3 2 2】

－融合工程－

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 7 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0 . 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 5 . 4 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 ℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（1 4）を得た。

【0 3 2 3】

得られたトナー粒子（1 4）の体積平均粒径は 5 . 7 μ m、Mw は 2 9 , 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 2 8 であった。また、1 6 0 ℃における貯蔵弾性率（G'（1 6 0））は 4 3 0 P a であった。

このトナー粒子（1 4）6 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー（1 3）と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（1 4）を得た。

【0 3 2 4】

（静電潜像現像用トナー（1 5）の作製）

－凝集工程－

- ・樹脂粒子分散液（6） 2 3 2 . 0 部
- ・着色剤分散液（3） 2 5 . 3 部
- ・離型剤粒子分散液（3） 1 7 . 5 部
- ・イオン交換水 6 3 0 . 0 部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1 . 0 部

【0 3 2 5】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 7 に

調整して、加熱用オイルバス中で 4 9℃まで攪拌しながら加熱した。4 9℃で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 0 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (6) を緩やかに 6 1 . 0 部追加し、さらに 4 9℃で 6 0 分間、p H を 2 . 7 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 8 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 3 2 6 】

— 融合工程 —

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 7 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0 . 5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 5 . 8 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (1 5) を得た。

【 0 3 2 7 】

得られたトナー粒子 (1 5) の体積平均粒径は 5 . 9 μ m、Mw は 2 9 , 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 3 0 であった。また、1 6 0℃における貯蔵弾性率 (G' (1 6 0)) は 3 9 0 P a であった。

このトナー粒子 (1 5) 6 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー (1 3) と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー (1 5) を得た。

【 0 3 2 8 】

(静電潜像現像用トナー (1 6) の作製)

— 凝集工程 —

- | | |
|-------------------------|-------------|
| ・ 樹脂粒子分散液 (6) | 2 3 9 . 0 部 |
| ・ 着色剤分散液 (4) | 1 7 . 5 部 |
| ・ 離型剤粒子分散液 (3) | 1 7 . 5 部 |
| ・ イオン交換水 | 6 3 0 . 0 部 |
| ・ 硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製) | 1 . 2 部 |

【 0 3 2 9 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックス T 50）を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.7 に調整して、加熱用オイルバス中で 49℃まで攪拌しながら加熱した。49℃で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4.8 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（6）を緩やかに 58.0 部追加し、さらに 49℃で 60 分間、pH を 2.7 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.5 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0330】

－融合工程－

この凝集粒子分散液の pH は 2.8 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0.5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 5.9 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（16）を得た。

【0331】

得られたトナー粒子（16）の体積平均粒径は 5.6 μm 、Mw は 29,000、形状係数 S F 1 は 1.31 であった。また、160℃における貯蔵弾性率（G'（160））は 380 Pa であった。

このトナー粒子（16）600 部に対して、静電潜像現像用トナー（13）と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（16）を得た。

【0332】

（静電潜像現像用トナー（17）の作製）

－凝集工程－

静電潜像現像用トナー（13）の作製における凝集工程で、硫酸アルミニウムを 1.7 部にした以外は静電潜像現像用トナー（13）と同様の配合とした。

【0333】

これらを丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A社

製：ウルトララックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.6 に調整して、加熱用オイルバス中で 45℃ まで攪拌しながら加熱した。45℃ で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4.9 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (6) を緩やかに 60.0 部追加し、さらに 45℃ で 60 分間、pH を 2.6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.3 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0334】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の pH は 2.6 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0.5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 6.0 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃ まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (17) を得た。

【0335】

得られたトナー粒子 (17) の体積平均粒径は 5.5 μm 、Mw は 29,000、形状係数 S F 1 は 1.37 であった。また、160℃ における貯蔵弾性率 (G' (160)) は 650 Pa であった。

このトナー粒子 (17) 600 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μm) 4 部および疎水性シリカ (日本アエロジル社製：RX50、平均粒径：0.040 μm) 7 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー (17) を得た。このときの外添剤の総量は 1.8 質量% であり、外添剤全量に対する 0.03 μm 以下の粒子の割合は 0.36 であった。

【0336】

(静電潜像現像用トナー (18) の作製)

—凝集工程—

静電潜像現像用トナー (13) の作製における凝集工程で、硫酸アルミニウム

1. 0 部の代わりに、硫酸アルミニウムを 0. 5 部及び塩化ナトリウム 5 部にした以外は静電潜像現像用トナー (1 3) と同様の配合とした。

【0 3 3 7】

これらを丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散させた後、容器内の p H を 2. 6 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9℃まで攪拌しながら加熱した。4 9℃で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4. 8 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (6) を緩やかに 6 0. 0 部追加し、さらに 4 9℃で 6 0 分間、p H を 2. 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 3 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 3 3 8】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の p H は 2. 6 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0. 5 質量%に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 4. 7 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (1 8) を得た。

【0 3 3 9】

得られたトナー粒子 (1 8) の体積平均粒径は 5. 6 μ m、Mw は 2 9, 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 1 5 であった。また、1 6 0℃における貯蔵弾性率 (G' (1 6 0)) は 1 5 0 P a であった。

このトナー粒子 (1 8) 6 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製：T 8 0 5、平均粒径：0. 0 2 1 μ m) 5 部および疎水性シリカ (日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径：0. 0 4 0 μ m) 2 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー (1 8) を得た。このときの外添剤の総量は 1. 2 質量%であり、外添剤全量に対する 0. 0 3 μ m 以下の粒子の割合は 0. 7 1 であった。

【 0 3 4 0 】

(静電潜像現像用トナー (19) の作製)

ー凝集工程ー

静電潜像現像用トナー (13) の作製における凝集工程で、樹脂粒子分散液 (6) の代わりに樹脂粒子分散液 (7) を使用した以外は静電潜像現像用トナー (13) と同様の配合とした。

【 0 3 4 1 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 6 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 8 ° C まで攪拌しながら加熱した。4 8 ° C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4 . 8 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (7) を緩やかに 6 0 . 0 部追加し、さらに 5 0 ° C で 6 0 分間、p H を 2 . 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 2 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 3 4 2 】

ー融合工程ー

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 6 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0 . 5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 4 . 8 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 ° C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (19) を得た。

【 0 3 4 3 】

得られたトナー粒子 (19) の体積平均粒径は 5 . 4 μ m、Mw は 3 6 , 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 3 3 であった。また、1 6 0 ° C における貯蔵弾性率 (G' (1 6 0)) は 5 9 0 P a であった。

このトナー粒子 (19) 6 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー (1) と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー (19) を得た。

【 0 3 4 4 】

(静電潜像現像用トナー (2 0) の作製)

—凝集工程—

静電潜像現像用トナー (1 3) の作製における凝集工程で、樹脂粒子分散液 (6)、離型剤分散液 (3) の代わりに樹脂粒子分散液 (8)、離型剤分散液 (2) を使用した以外は静電潜像現像用トナー (1 3) と同様の配合とした。

【 0 3 4 5 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散させた後、容器内の p H を 2. 6 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 8 ℃ まで攪拌しながら加熱した。4 8 ℃ で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 1 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (8) を緩やかに 6 0. 0 部追加し、さらに 5 0 ℃ で 6 0 分間、p H を 2. 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 6. 0 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 3 4 6 】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の p H は 2. 6 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0. 5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 4. 7 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 ℃ まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (2 0) を得た。

【 0 3 4 7 】

得られたトナー粒子 (2 0) の体積平均粒径は 6. 2 μ m、Mw は 2 2, 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 1 8 であった。また、1 6 0 ℃ における貯蔵弾性率 (G' (1 6 0)) は 1 0 0 P a であった。

このトナー粒子 (2 0) 6 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー (1 3) と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー (2 0) を得た。

【0348】

(静電潜像現像用トナー (21) の作製)

静電潜像現像用トナー (13) の作製におけるトナーの外添剤混合において、トナー粒子 (13) 600部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μm) 6部および疎水性シリカ (日本アエロジル社製：RX50、平均粒径：0.040 μm) 0.5部とした以外は同様にして、静電潜像現像用トナー (21) を得た。このときの外添剤の総量は1.1質量%であり、外添剤全量に対する0.03 μm 以下の粒子の割合は0.92であった。

【0349】

(静電潜像現像用トナー (22) の作製)

静電潜像現像用トナー (13) で作製におけるトナーの外添剤混合において、トナー粒子 (13) 600部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μm) 0.08部および疎水性シリカ (日本アエロジル社製：RX50、平均粒径：0.040 μm) 11部とした以外は同様にして、静電潜像現像用トナー (22) を得た。このときの外添剤の総量は1.8質量%であり、外添剤全量に対する0.03 μm 以下の粒子の割合は0.007であった。

【0350】

(静電潜像現像用トナー (23) の作製)

—凝集工程—

- ・樹脂粒子分散液 (6) 250.0部
- ・着色剤分散液 (1) 17.5部
- ・イオン交換水 632.5部
- ・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製) 1.0部

【0351】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA社製：ウルトラタラックスT50) を用いて分散させた後、容器内のpHを2.6に調整して、加熱用オイルバス中で50℃まで攪拌しながら加熱した。50℃で3

0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $4.9 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (6) を緩やかに 6 0 . 0 部追加し、さらに 50°C で 6 0 分間、p H を 2 . 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.4 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 3 5 2 】

— 融合工程 —

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 6 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0 . 5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 6 . 0 に調整した後、攪拌を継続しながら 96°C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (2 3) を得た。

【 0 3 5 3 】

得られたトナー粒子 (2 3) の体積平均粒径は $5.5 \mu\text{m}$ 、Mw は 2 9 , 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 2 1 であった。また、 160°C における貯蔵弾性率 (G' (1 6 0)) は 2 6 0 P a であった。

このトナー粒子 (2 3) 6 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製: T 8 0 5、平均粒径: $0.021 \mu\text{m}$) 3 . 3 部および疎水性シリカ (日本アエロジル社製: R X 5 0、平均粒径: $0.040 \mu\text{m}$) 5 . 2 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー (2 3) を得た。このときの外添剤の総量は 1 . 4 質量% であり、外添剤全量に対する $0.03 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合は 0 . 3 9 であった。

【 0 3 5 4 】

(静電潜像現像用トナー (2 4) の作製)

— 凝集工程 —

静電潜像現像用トナー (1 3) の作製における凝集工程で、硫酸アルミニウム量を 1 . 5 部にした以外は静電潜像現像用トナー (1 3) と同様の配合とした。

【 0 3 5 5 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 6 に調整して、加熱用オイルバス中で 5 8 ℃ まで攪拌しながら加熱した。5 8 ℃ で 5 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 8 . 6 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（6）を緩やかに 6 0 . 0 部追加し、さらに 5 8 ℃ で 6 0 分間、p H を 2 . 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 9 . 5 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 3 5 6 】

－融合工程－

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 6 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0 . 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 5 . 5 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 ℃ まで加熱し、6 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（2 4）を得た。

【 0 3 5 7 】

得られたトナー粒子（2 4）の体積平均粒径は 1 0 . 2 μ m、Mw は 2 9 , 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 2 9 であった。また、1 6 0 ℃ における貯蔵弾性率（G'（1 6 0））は 4 5 0 P a であった。

このトナー粒子（2 4）6 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T 8 0 5、平均粒径：0 . 0 2 1 μ m）1 . 6 部および疎水性シリカ（（日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径：0 . 0 4 0 μ m）3 . 2 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー（2 4）を得た。このときの外添剤の総量は 0 . 7 7 質量％であり、外添剤全量に対する 0 . 0 3 μ m 以下の粒子の割合は 0 . 3 3 であった。

【 0 3 5 8 】

（静電潜像現像用トナー（2 5）の作製）

－凝集工程－

静電潜像現像用トナー（13）の作製における凝集工程で、硫酸アルミニウム量を0.4部にした以外は静電潜像現像用トナー（13）と同様の配合とした。

【0359】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内のpHを2.9に調整して、加熱用オイルバス中で28℃まで攪拌しながら加熱した。28℃で120分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約2.2 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。さらに28℃で120分間、pHを2.9に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約2.4 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0360】

—融合工程—

この凝集粒子分散液のpHは2.9であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を0.5質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pHを7.0に調整した後、攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、6時間保持した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（25）を得た。

【0361】

得られたトナー粒子（25）の体積平均粒径は2.6 μm 、Mwは29,000、形状係数SF1は115であった。また、160℃における貯蔵弾性率（G'（160））は200Paであった。

このトナー粒子（25）300部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μm ）6.2部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：RX50、平均粒径：0.040 μm ）18.3部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー（25）を得た。このときの外添剤の総量は8.2質量％であり、外添剤全量に対する0.03 μm 以下の粒子の割合は0.25であった。

【0362】

(静電潜像現像用トナー (26) の作製)

—凝集工程—

- ・樹脂粒子分散液 (9) 237.0部
- ・着色剤分散液 (1) 17.5部
- ・離型剤粒子分散液 (3) 17.5部
- ・イオン交換水 632.5部
- ・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製) 1.0部

【0363】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA社製：ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.6 に調整して、加熱用オイルバス中で 48℃ まで攪拌しながら加熱した。48℃ で 60 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4.9 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。さらに 49℃ で 30 分間、pH を 2.6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.3 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0364】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の pH は 2.6 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0.5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 5.5 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃ まで加熱し、6 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (26) を得た。

【0365】

得られたトナー粒子 (26) の体積平均粒径は 5.6 μm 、Mw は 30,000、形状係数 SF1 は 122 であった。また、160℃ における貯蔵弾性率 (G' (160)) は 500 Pa であった。

このトナー粒子 (26) 600 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μm) 2.2 部および疎水性シリカ (

日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径：0. 0 4 0 μ m) 6. 3 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー（2 6）を得た。このときの外添剤の総量は1. 4 質量%であり、外添剤全量に対する0. 0 3 μ m以下の粒子の割合は0. 2 6であった。

【0 3 6 6】

（静電潜像現像用トナー（2 7）の作製）

スチレン-アクリル樹脂（綜研化学社製、Mw：3 2 0 0 0）4 0 部に、フタロシアニン顔料（大日精化（株）製：P V F A S T B L U E）3 0 部とカルナウバワックス2 0 部とを加え、加圧型ニーダーにて溶融混練し樹脂混合物2 を作製した。

【0 3 6 7】

- ・ スチレン 1 8 9. 5 部
- ・ アクリル酸 n - ブチル 2 8. 0 部
- ・ アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル 1 2. 6 部
- ・ t e r t - ラウリルメルカプタン 4. 3 部
- ・ 2, 2' - アゾビス - 2 - メチルバレロニトリル 2. 0 部

（以上和光純薬社製）

- ・ 樹脂混合物2 5 0. 0 部

【0 3 6 8】

以上を攪拌し溶融させた後、イオン交換水6 0 0 部に炭酸カルシウム2 5 部を分散させた水系媒体中に添加し、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックスT 5 0）を用いて分散させ、平均粒径8. 5 μ mの油滴が内部に存在していることを確認した。この分散系を、窒素を流しながら8 0℃まで加温しそのまま5 時間放置し懸濁重合粒子を得た。冷却後、1 N塩酸（和光純薬社製）を滴下しp Hを2. 2に調整し、1 時間放置した。その後、容器内のp Hを約7に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（2 7）を得た。

【0 3 6 9】

得られたトナー粒子（2 7）の体積平均粒径は8. 7 μ m、Mwは3 8, 0 0

0、形状係数 $SF1$ は 137 であった。また、160℃における貯蔵弾性率 (G' (160)) は 510 Pa であった。

このトナー粒子 (27) 600 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製: T805、平均粒径: $0.021 \mu m$) 2.1 部および疎水性シリカ (日本アエロジル社製: RX50、平均粒径: $0.040 \mu m$) 9.1 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー (27) を得た。このときの外添剤の総量は 1.9 質量% であり、外添剤全量に対する $0.03 \mu m$ 以下の粒子の割合は 0.19 であった。

【0370】

(静電潜像現像用トナー (28) の作製)

—凝集工程—

静電潜像現像用トナー (13) の作製における凝集工程で、硫酸アルミニウム量を 3.0 部にした以外は静電潜像現像用トナー (13) と同様の配合とした。

【0371】

これらを丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA 社製: ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.6 に調整して、加熱用オイルバス中で 45℃ まで攪拌しながら加熱した。45℃ で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $4.4 \mu m$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (6) を緩やかに 60.0 部追加し、さらに 45℃ で 60 分間、pH を 2.6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $4.8 \mu m$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0372】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の pH は 2.6 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0.5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 7.0 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃ まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (28)

を得た。

【0 3 7 3】

得られたトナー粒子（2 8）の体積平均粒径は $4.9 \mu\text{m}$ 、 M_w は 2 9, 0 0 0、形状係数 $S F 1$ は 1 5 1 であった。また、1 6 0℃における貯蔵弾性率（ G' （1 6 0））は 5 5 0 P a であった。

得られたトナー粒子（2 8）6 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T 8 0 5、平均粒径： $0.021 \mu\text{m}$ ）4. 2 部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径： $0.040 \mu\text{m}$ ）7. 5 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー（2 8）を得た。このときの外添剤の総量は 2. 0 質量%であり、外添剤全量に対する $0.03 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合は 0. 3 5 であった。

【0 3 7 4】

（静電潜像現像用トナー（2 9）の作製）

—凝集工程—

静電潜像現像用トナー（1 3）の作製における凝集工程で、硫酸アルミニウム 1. 0 部の代わりに硫酸アルミニウム 0. 3 部及び塩化ナトリウム 8 部にした以外は静電潜像現像用トナー（1 3）と同様の配合とした。

【0 3 7 5】

これらを丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の $p H$ を 2. 6 に調整して、加熱用オイルバス中で 49°C まで攪拌しながら加熱した。 49°C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $4.7 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（6）を緩やかに 6 0. 0 部追加し、さらに 49°C で 6 0 分間、 $p H$ を 2. 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.2 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 3 7 6】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の $p H$ は 2. 6 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光

純薬社製) を 0. 5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 4. 5 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 °C まで加熱し、1 2 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (2 9) を得た。

【 0 3 7 7 】

得られたトナー粒子 (2 9) の体積平均粒径は 5. 5 μ m、Mw は 2 9, 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 0 8 であった。また、1 6 0 °C における貯蔵弾性率 (G ' (1 6 0)) は 1 3 0 P a であった。

このトナー粒子 (2 9) 6 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製：T 8 0 5、平均粒径：0. 0 2 1 μ m) 4 部および疎水性シリカ (日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径：0. 0 4 0 μ m) 3. 3 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー (2 9) を得た。このときの外添剤の総量は 1. 2 質量% であり、外添剤全量に対する 0. 0 3 μ m 以下の粒子の割合は 0. 5 5 であった。

【 0 3 7 8 】

(静電潜像現像用トナー (3 0) の作製)

—凝集工程—

静電潜像現像用トナー (1 3) の作製における凝集工程で、樹脂粒子分散液 (6) の代わりに樹脂粒子分散液 (1 0) を使用した以外は静電潜像現像用トナー (1 3) と同様の配合とした。

【 0 3 7 9 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー (I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散させた後、容器内の p H を 2. 6 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 8 °C まで攪拌しながら加熱した。4 8 °C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 5 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1 0) を緩やかに 6 0. 0 部追加し、さらに 4 8 °C で 6 0 分間、p H を 2. 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒

径が約 $5.9 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0380】

－融合工程－

この凝集粒子分散液の pH は 2.6 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0.5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、 pH を 4.9 に調整した後、攪拌を継続しながら 96°C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（30）を得た。

【0381】

得られたトナー粒子（30）の体積平均粒径は $6.5 \mu\text{m}$ 、 M_w は 51,000、形状係数 $SF1$ は 136 であった。また、 160°C における貯蔵弾性率（ G' （160））は 820 Pa であった。

得られたトナー粒子（30）600 部に対して、静電潜像現像用トナー（13）と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（30）を得た。

【0382】

（静電潜像現像用トナー（31）の作製）

－凝集工程－

静電潜像現像用トナー（13）の作製における凝集工程で、樹脂粒子分散液（6）、離型剤分散液（3）の代わりに樹脂粒子分散液（11）と離型剤分散液（2）を使用した以外は静電潜像現像用トナー（13）と同様の配合とした。

【0383】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス T50）を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.6 に調整して、加熱用オイルバス中で 48°C まで攪拌しながら加熱した。 48°C で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.8 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（11）を緩やかに 60.0 部追加し、さらに 50°C で 60 分間、 pH

を 2. 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 6. 5 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 3 8 4】

—融合工程—

この凝集粒子分散液の p H は 2. 6 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0. 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 6. 3 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 $^{\circ}$ C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（3 1）を得た。

【0 3 8 5】

得られたトナー粒子（3 1）の体積平均粒径は 7. 2 μ m、Mw は 1 8, 0 0 0、形状係数 S F 1 は 1 1 6 であった。また、1 6 0 $^{\circ}$ C における貯蔵弾性率（G'（1 6 0））は 6 8 P a であった。

このトナー粒子（3 1）6 0 0 部に対して、静電潜像現像用トナー（1 3）と同様の方法で外添剤の混合を行ない、静電潜像現像用トナー（3 1）を得た。

【0 3 8 6】

<静電潜像現像剤の作製>

フェライト粒子（パウダーテック社製、体積平均粒径：5 0 μ m）1 0 0 部とスチレンーメタクリル酸メチル共重合樹脂（三菱レイヨン社製：B R - 5 2、分子量：8 5 0 0 0）2. 4 部とを、トルエン 4 0 0 部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で 1 5 分間攪拌混合した後、減圧混合しながら 7 0 $^{\circ}$ C まで昇温し、トルエンを留去した後冷却し、1 0 5 μ m の篩を用いて分粒することにより、フェライトキャリア（樹脂被覆キャリア）を作製した。

【0 3 8 7】

このフェライトキャリアと、上記静電潜像現像用トナー（1）～（3 1）とを各々混合し、トナー濃度が 7 質量％である二成分系の静電荷像現像剤（1）～（3 1）を作製した。

【0 3 8 8】

<実施例 1>

評価機としては、富士ゼロックス社製：V i v a c e 4 0 0 改造機を用い、感光体として感光体（1）を搭載し、現像剤として静電潜像現像剤（1）を使用し、画像評価を行った。

【0389】

なお、前記 V i v a c e 4 0 0 改造機は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、トナー及びキャリアからなる現像剤が内部に収容され、現像剤担持体表面に形成された前記現像剤の層により前記静電潜像を現像し、前記静電潜像担持体表面にトナー画像を形成する現像器と、前記トナー画像を中間転写体に転写する転写手段と、クリーニングブレード方式によるクリーニング手段とを含む画像形成装置である。

【0390】

画像評価については、記録用紙上でのトナー転写量が 4.0 g/m^2 になるように画像濃度を調整し、2000枚画像出しごとに夏環境（気温 30°C / 湿度 85 %RH）と冬環境（気温 10°C / 湿度 15 %RH）を交互に繰り返し、10000枚ごとに画像面積率 5 % の文字画像を出力し、目視にて細線再現性、背景部かぶり、その他の画像欠陥を評価した。なお、複写は 30000枚まで行なった。

【0391】

本実施例で用いたトナーの形状係数、 160°C における貯蔵弾性率（ G' （160））、初期、10000枚、20000枚、30000枚における画像の目視による細線再現性、背景部かぶり、その他の画像欠陥の評価結果を、表1、表2および表3に示す。

【0392】

<実施例 2>

実施例1において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（2）を用いた以外は実施例1と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表1、表2および表3に示す。

【0393】

<実施例 3>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（3）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 3 9 4】

<実施例 4>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（4）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 3 9 5】

<実施例 5>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（5）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 3 9 6】

<実施例 6>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（6）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 3 9 7】

<実施例 7>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（7）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 3 9 8】

<実施例 8>

実施例 1 において、感光体（1）の代わりに感光体（2）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【 0 3 9 9 】

< 実施例 9 >

実施例 2 において、感光体（1）の代わりに感光体（2）を用いた以外は実施例 2 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【 0 4 0 0 】

< 実施例 1 0 >

実施例 3 において、感光体（1）の代わりに感光体（2）を用いた以外は実施例 3 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【 0 4 0 1 】

< 実施例 1 1 >

実施例 4 において、感光体（1）の代わりに感光体（2）を用いた以外は実施例 4 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【 0 4 0 2 】

< 実施例 1 2 >

実施例 1 において、感光体（1）の代わりに感光体（3）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【 0 4 0 3 】

< 実施例 1 3 >

実施例 2 において、感光体（1）の代わりに感光体（3）を用いた以外は実施例 2 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【 0 4 0 4 】

< 実施例 1 4 >

実施例 3 において、感光体（1）の代わりに感光体（3）を用いた以外は実施例 3 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 4 0 5】

<実施例 1 5>

実施例 4 において、感光体 (1) の代わりに感光体 (3) を用いた以外は実施例 4 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 4 0 6】

<実施例 1 6>

実施例 1 において、静電潜像現像剤 (1) の代わりに静電潜像現像剤 (1 2) 以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 4 0 7】

<比較例 1>

実施例 1 において、静電潜像現像剤 (1) の代わりに静電潜像現像剤 (8) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 4 0 8】

<比較例 2>

実施例 1 において、静電潜像現像剤 (1) の代わりに静電潜像現像剤 (9) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2、および表 3 に示す。

【0 4 0 9】

<比較例 3>

実施例 1 において、静電潜像現像剤 (1) の代わりに静電潜像現像剤 (1 0) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2、および表 3 に示す。

【0 4 1 0】

<比較例 4>

実施例 1 において、静電潜像現像剤 (1) の代わりに静電潜像現像剤 (1 1)

を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。
結果を表 1、表 2、および表 3 に示す。

【0411】

【表 1】

	感光体	現像剤	形状係数SF1	平均粒径(μm)	G' (160) (Pa)
実施例 1	(1)	(1)	122	5.7	340
実施例 2	(1)	(2)	126	5.8	320
実施例 3	(1)	(3)	126	5.9	330
実施例 4	(1)	(4)	130	5.9	380
実施例 5	(1)	(5)	114	6.1	100
実施例 6	(1)	(6)	135	6.1	610
実施例 7	(1)	(7)	135	6.0	240
実施例 8	(2)	(1)	122	5.7	340
実施例 9	(2)	(2)	126	5.8	320
実施例 10	(2)	(3)	126	5.9	330
実施例 11	(2)	(4)	130	5.9	380
実施例 12	(3)	(1)	122	5.7	340
実施例 13	(3)	(2)	126	5.8	320
実施例 14	(3)	(3)	126	5.9	330
実施例 15	(3)	(4)	130	5.9	380
実施例 16	(1)	(12)	134	7.6	480
比較例 1	(1)	(8)	149	5.7	270
比較例 2	(1)	(9)	108	5.7	270
比較例 3	(1)	(10)	134	5.8	790
比較例 4	(1)	(11)	127	6.2	650

【0412】

【表 2】

	細線再現性				背景部かぶり			
	初期	10000枚	20000枚	30000枚	初期	10000枚	20000枚	30000枚
実施例 1	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 2	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 3	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 4	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 5	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 6	良好	良好	僅かに悪化	やや悪化	なし	なし	僅かにあり	ややあり
実施例 7	良好	良好	良好	僅かに悪化	なし	なし	なし	僅かにあり
実施例 8	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 9	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 10	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 11	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 12	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 13	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 14	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 15	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 16	良好	良好	僅かに悪化	やや悪化	なし	なし	なし	僅かにあり
比較例 1	良好	悪化	悪化	悪化	なし	かぶりあり	かぶりあり	かぶりあり
比較例 2	良好	やや悪化の後実験中止			かぶりあり	かぶり悪化のため実験中止		
比較例 3	良好	良好	やや悪化	悪化	なし	かぶりあり	かぶりあり	かぶりあり
比較例 4	良好	やや悪化	悪化	悪化	なし	かぶりあり	かぶりあり	かぶりあり

【0413】

【表 3】

	その他の画像欠陥			
	初期	10000枚	20000枚	30000枚
実施例 1	なし	なし	なし	なし
実施例 2	なし	なし	なし	なし
実施例 3	なし	なし	なし	なし
実施例 4	なし	なし	なし	なし
実施例 5	なし	なし	僅かに黒すじ発生	やや黒すじ発生
実施例 6	なし	僅かに濃度低下	僅かに濃度低下	やや濃度低下発生
実施例 7	なし	なし	なし	なし
実施例 8	なし	なし	なし	なし
実施例 9	なし	なし	なし	なし
実施例 10	なし	なし	なし	なし
実施例 11	なし	なし	なし	なし
実施例 12	なし	なし	なし	なし
実施例 13	なし	なし	なし	なし
実施例 14	なし	なし	なし	なし
実施例 15	なし	なし	なし	なし
実施例 16	なし	なし	なし	僅かに細線発生
比較例 1	なし	無数の細線発生	無数の細線発生	無数の細線発生
比較例 2	黒すじ発生	中止		
比較例 3	なし	無数の細線発生	無数の細線発生	無数の細線発生
比較例 4	なし	濃度低下発生	濃度低下発生	濃度低下発生

【0414】

表 1、表 2、および表 3 の結果から以下のことが明らかである。すなわち、本発明におけるトナーを用いた場合、細線再現性にすぐれ、背景部かぶり、その他の画像欠陥のない優れた画像形成方法を得ることができた。

一方、比較例 1 および 3 においては、感光体表面に無数の傷が確認され、同時に感光体表面電位の低下による背景部かぶりが見られた。これは感光体表面へのトナー衝突による感光体表面への外添剤による傷とそれに伴う電荷輸送層の酸化による性能低下が原因と推定され、本発明の効果が得られていないことがわかる

。また、比較例 2 では初期にクリーニング不良と思われる黒すじが発生したため評価を中止した。比較例 4 においては、現像器内でのトナーの破壊が見られ、これがキャリア表面へスペント化し、帯電の低下と共に、実質的に現像されるトナーが減少したために背景部かぶり、低濃度化が発生したものと推定される。

【0415】

<実施例 17>

評価機として、前述の感光体 (1) を搭載した富士ゼロックス社製: V i v a c e 4 0 0 改造機を用い、中間転写体として転写ベルト (1) を搭載し、現像剤として静電潜像現像剤 (13) を使用し、画像評価を行った。

【0416】

画像評価については、実施例 1 と同様の条件で複写を行い、10000 枚ごとに画像面積率 5 % の文字画像及び全面ベタ画像を出力し、目視にて細線再現性、転写むら、その他の画像欠陥を評価した。また同時に転写ベルト表面の傷についても評価した。なお、複写は 30000 枚まで行なった。

【0417】

本実施例で用いた転写ベルトの表面のビッカース硬度、トナーの形状係数 S F 1、160℃における貯蔵弾性率 (G' (160))、外添量、0.03 μm 以下の粒子割合、初期、10000 枚、20000 枚、30000 枚における目視による転写ベルト表面の傷、画像における細線再現性、転写むら、画像濃度の評価結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0418】

<実施例 18>

実施例 17 において、静電潜像現像剤 (13) の代わりに静電潜像現像剤 (14) を用いた以外は実施例 17 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0419】

<実施例 19>

実施例 17 において、静電潜像現像剤 (13) の代わりに静電潜像現像剤 (1

5) を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【 0 4 2 0 】

< 実施例 2 0 >

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤 (1 3) の代わりに静電潜像現像剤 (1 6) を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【 0 4 2 1 】

< 実施例 2 1 >

実施例 1 7 において、転写ベルト (1) の代わりに転写ベルト (2) を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【 0 4 2 2 】

< 実施例 2 2 >

実施例 1 7 において、転写ベルト (1) の代わりに転写ベルト (3) を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【 0 4 2 3 】

< 実施例 2 3 >

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤 (1 3) の代わりに静電潜像現像剤 (1 7) を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【 0 4 2 4 】

< 実施例 2 4 >

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤 (1 3) の代わりに静電潜像現像剤 (1 8) を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行っ

た。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【 0 4 2 5 】

< 実施例 2 5 >

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（1 9）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【 0 4 2 6 】

< 実施例 2 6 >

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（2 0）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【 0 4 2 7 】

< 実施例 2 7 >

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（2 1）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【 0 4 2 8 】

< 実施例 2 8 >

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（2 2）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【 0 4 2 9 】

< 実施例 2 9 >

実施例 1 7 において、転写ベルト（1）の代わりに転写ベルト（4）を用いた

以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 3 0】

<実施例 3 0>

実施例 1 7 において、転写ベルト（1）の代わりに転写ベルト（5）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 3 1】

<実施例 3 1>

実施例 1 7 において、転写ベルト（1）の代わりに転写ベルト（6）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 3 2】

<実施例 3 2>

実施例 1 7 において、転写ベルト（1）の代わりに転写ベルト（7）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 3 3】

<実施例 3 3>

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（2 7）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 3 4】

<実施例 3 4>

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（2 3）を用い、また定着時にシリコンオイルを定着ロールに塗布した以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 3 5】

<実施例 3 5>

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（2 4）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 3 6】

<実施例 3 6>

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（2 5）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 3 7】

<実施例 3 7>

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（2 6）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 3 8】

<比較例 5>

実施例 1 7 において、転写ベルト（1）の代わりに転写ベルト（8）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 3 9】

<比較例 6>

実施例 1 7 において、転写ベルト（1）の代わりに転写ベルト（9）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 4 0】

<比較例 7>

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（2 8）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 4 1】

<比較例 8>

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（2 9）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 4 2】

<比較例 9>

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（3 0）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 4 3】

<比較例 1 0>

実施例 1 7 において、静電潜像現像剤（1 3）の代わりに静電潜像現像剤（3 1）を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 4、表 5、および表 6 に示す。

【0 4 4 4】

【表 4】

	現像剤	中間転写体	ビッカース硬度	形状係数Sf1	G' (160) (Pa)	外添剤量 (質量%)	≥0.03μmの 粒子割合
実施例 17	(13)	(1)	280HV0.30	126	410	1.3	0.25
実施例 18	(14)	(1)	280HV0.30	128	430	1.3	0.25
実施例 19	(15)	(1)	280HV0.30	130	390	1.3	0.25
実施例 20	(16)	(1)	280HV0.30	131	380	1.3	0.25
実施例 21	(13)	(2)	11HV0.30	126	410	1.3	0.25
実施例 22	(13)	(3)	910HV0.30	126	410	1.3	0.25
実施例 23	(17)	(1)	280HV0.30	137	510	1.8	0.36
実施例 24	(18)	(1)	280HV0.30	115	150	1.2	0.71
実施例 25	(19)	(1)	280HV0.30	133	590	1.3	0.25
実施例 26	(20)	(1)	28HV0.30	118	100	1.3	0.25
実施例 27	(21)	(1)	280HV0.30	126	410	1.1	0.92
実施例 28	(22)	(1)	280HV0.30	126	410	1.8	0.007
実施例 29	(13)	(4)	330HV0.30	126	410	1.3	0.25
実施例 30	(13)	(5)	610HV0.30	126	410	1.3	0.25
実施例 31	(13)	(6)	500HV0.30	126	410	1.3	0.25
実施例 32	(13)	(7)	140HV0.30	126	410	1.3	0.25
実施例 33	(27)	(1)	280HV0.30	137	510	1.9	0.19
実施例 34	(23)	(1)	280HV0.30	121	260	1.4	0.39
実施例 35	(24)	(1)	280HV0.30	129	450	0.77	0.33
実施例 36	(25)	(1)	280HV0.30	115	200	8.2	0.25
実施例 37	(26)	(1)	280HV0.30	122	500	1.4	0.26
比較例 5	(13)	(8)	2HV0.30	126	410	1.3	0.25
比較例 6	(13)	(9)	1170HV0.30	126	410	1.3	0.25
比較例 7	(28)	(1)	280HV0.30	151	550	2.0	0.35
比較例 8	(29)	(1)	280HV0.30	108	130	1.2	0.55
比較例 9	(30)	(1)	280HV0.30	136	820	1.3	0.25
比較例 10	(31)	(1)	280HV0.30	116	68	1.3	0.25

【0445】

【表 5】

	中間転写体表面さ				細線再現性			
	初期	10000枚	20000枚	30000枚	初期	10000枚	20000枚	30000枚
実施例 17	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 18	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 19	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 20	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 21	なし	僅かに発生	やや発生	やや発生	良好	良好	僅かに悪化	僅かに悪化
実施例 22	なし	なし	なし	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 23	なし	僅かにあり	僅かに発生	やや発生	良好	良好	良好	僅かに悪化
実施例 24	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 25	なし	僅かに発生	僅かに発生	やや発生	良好	良好	良好	僅かに悪化
実施例 26	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 27	なし	僅かに発生	やや発生	やや発生	良好	良好	僅かに悪化	僅かに悪化
実施例 28	なし	なし	なし	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 29	なし	僅かに発生	僅かに発生	やや発生	良好	良好	良好	僅かに悪化
実施例 30	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 31	なし	僅かに発生	僅かに発生	やや発生	良好	良好	良好	僅かに悪化
実施例 32	なし	僅かに発生	僅かに発生	やや発生	良好	良好	良好	僅かに悪化
実施例 33	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 34	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例 35	なし	僅かに発生	僅かに発生	やや発生	良好	僅かに悪化	僅かに悪化	やや悪化
実施例 36	なし	僅かに発生	やや発生	やや発生	良好	良好	僅かに悪化	僅かに悪化
実施例 37	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
比較例 5	なし	発生	発生	悪化	やや悪化	悪化	悪化	悪化
比較例 6	なし	なし	なし	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
比較例 7	なし	僅かに発生	やや発生	発生	良好	良好	僅かに悪化	やや悪化
比較例 8	なし	中止			悪化	中止		
比較例 9	なし	やや発生	発生	発生	良好	僅かに悪化	僅かに悪化	やや悪化
比較例 10	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好

【0 4 4 6】

【表 6】

	転写むら				画像濃度			
	初期	10000枚	20000枚	30000枚	初期	10000枚	20000枚	30000枚
実施例17	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例18	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例19	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例20	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例21	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例22	なし	僅かに発生	僅かに発生	やや発生	良好	良好	良好	やや発生
実施例23	なし	なし	なし	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例24	なし	なし	なし	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例25	なし	なし	なし	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例26	なし	なし	なし	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例27	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	やや発生
実施例28	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	やや発生
実施例29	なし	なし	僅かに発生	やや発生	良好	良好	良好	良好
実施例30	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例31	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例32	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例33	なし	なし	なし	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例34	なし	なし	なし	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
実施例35	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例36	なし	僅かに発生	僅かに発生	やや発生	良好	良好	良好	やや発生
実施例37	なし	なし	僅かに発生	僅かに発生	良好	良好	良好	良好
比較例5	なし	なし	やや発生	やや発生	良好	良好	やや発生	やや発生
比較例6	発生	発生	発生	発生	低下	低下	低下	低下
比較例7	なし	僅かに発生	僅かに発生	やや発生	良好	僅かに低下	やや低下	低下
比較例8	評価不可		中止		低下		中止	
比較例9	なし	僅かに発生	やや発生	発生	良好	僅かに低下	やや低下	低下
比較例10	なし	やや発生	発生	発生	良好	やや低下	低下	低下

【0447】

表4、表5、および表6の結果から以下のことが明らかである。すなわち、本

発明におけるトナーを用いた場合、転写ベルト表面に摩耗、傷をつけにくく、細線再現性にすぐれ、転写むら、画像濃度低下の少ないすぐれた画像形成方法を得ることができる。

一方、比較例 5 および 7 においては、転写ベルト表面に無数の傷が確認され、転写ベルト性能低下による細線再現性の悪化が見られた。これは転写ベルト表面へのトナー衝突による中間転写体表面への外添剤による傷と、それに伴う一次、二次転写時の転写電流の不均一が原因と推定される。また比較例 6 では、初期から感光体表面と中間転写体および／または中間転写体と記録媒体との接触状態の不均一に伴う転写むらが発生した。比較例 8 においては初期にクリーニング不良が発生したため、実験を中止した。比較例 9 においては、中間転写体表面の傷に伴う転写むら、さらにはこれによる画像濃度低下が確認された。比較例 10 においては、現像機内でのトナーの破壊が見られ、これがキャリア表面へスペント化し、帯電の低下と共に、実質的に現像されるトナーが減少したために背景部かぶり、低濃度化が発生したものと推定される。

以上から比較例 5 ～ 10 においては、本発明の効果が得られてないことがわかる。

【 0 4 4 8 】

【発明の効果】

本発明によれば、電子写真プロセスにおいて、ビニル性単量体を重合して作製したトナーの形状係数と、160℃における貯蔵弾性率とを制御することによって、現像時にトナーと感光体等との衝突に起因するトナー表面の外添剤等である金属酸化物及び／または金属窒化物の、感光体等の表面への残留による感光体等の表面への傷の発生を抑制し、感光体等の表面の摩耗と酸化との繰り返しによって生ずる感光体等の性能の低下を抑制することができる。このため、大量複写時においても画像劣化の少ないすぐれた画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に用いられる画像形成装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

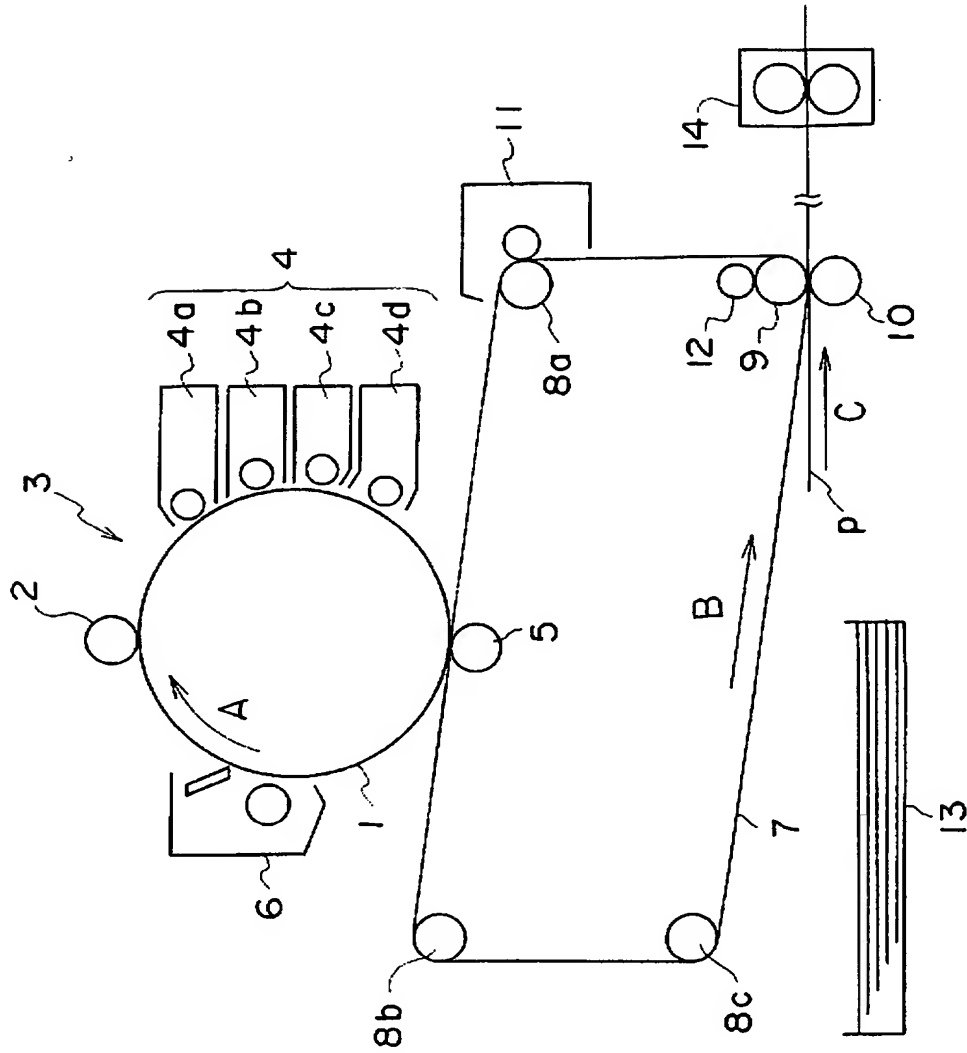
- 1 感光体ドラム（静電潜像担持体）

- 2 帯電器
- 3 画像書き込み手段
- 4 現像装置
- 5 一次転写器
- 6 クリーニング装置
- 7 転写ベルト（転写体）
- 8 テンションロール
- 9 バックアップロール
- 1 0 バイアスロール
- 1 1 ベルトクリーナー
- 1 3 給紙トレイ
- 1 4 定着器

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナー内部及び／または表面に存在する外添剤を代表とする金属酸化物粒子等による帯電、現像、転写、クリーニングの各工程における感光体等の表面の摩耗、酸化を防止し、電位、感度の変化等、感光体性能の低下の少ない画像形成方法を提供することである。

【解決手段】 静電潜像担持体が、その表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有し、前記静電潜像現像用トナーが、結着樹脂としてビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる樹脂を含有すると共に、その表面に1種または2種以上の金属酸化物粒子及び／または金属窒化物粒子を有し、かつ形状係数 $S F 1$ が $110 \sim 140$ の範囲であり、更に前記静電潜像現像用トナーの 160°C における貯蔵弾性率 ($G' (160)$) が、一定の範囲にあることを特徴とする画像形成方法である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-163390
受付番号	50300959081
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 6月12日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005496
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目17番22号
【氏名又は名称】	富士ゼロックス株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100079049
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	中島 淳

【選任した代理人】

【識別番号】	100084995
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	加藤 和詳

【選任した代理人】

【識別番号】	100085279
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿四丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	西元 勝一

【選任した代理人】

【識別番号】	100099025
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	福田 浩志

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 6 3 3 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社